ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 NOVEMBRE 1945.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE CAULLERY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès, qu'il vient d'apprendre, de M. **Gustave Moussu**, Membre de la Section d'Économie rurale, survenu à Saint-Laurent-en-Gatine, Indre-et-Loire, le 16 octobre 1945.

Ses travaux seront rappelés en la prochaine séance.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que les tomes 214 (janvier-juin 1942) et 215 (juillet-décembre 1942) des *Comptes rendus* sont en distribution au Secrétariat.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur un processus de défense du milieu habité par des espèces vivantes à l'aide d'une substance toxique.* Note [1] de M. **Gabriel Bertrand**.

La découverte de la pénicilline n'a pas seulement enrichi d'une manière très importante l'art de guérir, elle évoque, selon moi, d'une façon particulièrement frappante, une fonction biologique non encore envisagée et cependant assez répandue dans le monde vivant, végétal et animal.

On sait en quoi consiste cette découverte : des germes d'une moisissure, reconnue plus tard comme étant le *Penicillium notatum*, s'étant développés à la surface d'une culture de staphylocoques en milieu nutritif gélosé, il apparut autour de la colonie mycélienne une zone transparente, de plus en plus large, par disparition des cellules du staphylocoque. Ce phénomène observé, en 1924, par Sir Alexander Fleming [2] et étudié

---

[1] Séance du 15 octobre 1945.

[2] A propos de la pénicilline, on a cité comme antériorités à la découverte de cette substance une publication de Pasteur et Joubert (*Comptes rendus*, 85, 1877, p. 101) et une autre de Fordineau (*Comptes rendus*, 150, 1910, p. 1454). En se reportant aux textes de ces savants, on voit qu'il s'agit dans les deux publications de tout autre chose que de la production d'une substance directement bactéricide. Pasteur et Joubert envisageaient bien un cas de concurrence vitale, mais c'était celui de la Bactéridie charbonneuse et de microbes communs, d'espèces non précisées, quant à la quantité d'oxygène dissoute dans le milieu de culture. La publication de Fordineau avait trait, de son côté, à la destruction de la même Bactéridie par vaccination à l'aide du Bacille pyocyanique ou de sa toxine.

par lui avec persévérance, fut reconnu comme résultant de la sécrétion par la moisissure d'une sorte de toxine, laquelle se répand de proche en proche dans la gélose et détruit le microbe qu'on y cultive. Ensemencé à la surface d'un liquide nutritif approprié, le *Penicillium notatum* se comporte comme sur la gélose, sa toxine passe et s'accumule dans le liquide, d'où on l'extrait aujourd'hui en grand sous le nom de *pénicilline*. Celle-ci, introduite à son tour dans des cultures, naturelles ou artificielles, même animales ou humaines, agit sélectivement sur certains microbes, plus spécialement sur des microbes du groupe des *cocci*. On l'utilise aujourd'hui avec succès contre diverses maladies, dont quelques-unes étaient auparavant sans remède.

On n'a pas manqué de rechercher si d'autres espèces végétales étaient capables de sécréter de la pénicilline. On en a déjà reconnu plusieurs, dont l'action est plus ou moins marquée, en étudiant d'abord des moisissures du genre *Penicillium*, puis des moisissures de genres différents. Avec le *Penicillium notatum*, qui en est le type, ces différentes espèces appartiennent à l'ordre des Ascomycètes de la classe des Champignons, et l'on remarquera que leur action se limite, jusqu'ici, à des Bactériacées, admises communément parmi les végétaux dans la classe des Algues.

Au type du *Penicillium notatum* il paraît convenable de rattacher l'espèce de Basidiomycète du genre *Clitocybe* provenant d'un rond de sorcières, qui a été signalée par Charles Hollande dans une séance récente de l'Académie [3].

En outre, il y a lieu de retenir, d'après une information publiée dans un journal étranger, que l'on aurait trouvé aussi une activité réduite de pénicilline à un Lichen; mais les végétaux de cette sorte sont, comme l'on sait, des associations à bénéfice réciproque d'un Champignon et d'une Algue; il serait intéressant de déterminer si la pénicilline provient du Champignon ou de l'Algue ou, peut-être même, de chacun des deux associés.

Tous les végétaux qui viennent d'être mentionnés appartiennent aux Cryptogames. Existe-t-il des espèces analogues chez les Phanérogames ? A la condition de ne retenir des exemples énumérés que ce qu'ils renferment de commun et de plus général, à savoir le processus de défense du milieu vital contre des espèces concurrentes à l'aide d'une substance toxique, on peut répondre positivement.

C'est ainsi que je crois pouvoir proposer comme type de Phanérogames celui du *Pinus maritima*, auquel appartiennent d'autres espèces de Pins et de Conifères. Les botanistes, les forestiers et les mycologues savent

---

(3) Du 24 septembre 1945, mais il faudra attendre que cette Communication soit publiée pour en connaître exactement la teneur.

que dans les pinèdes et les agglomérations d'arbres à aiguilles, il n'existe qu'une flore très réduite, non seulement quant au nombre des individus, mais, ce qui est plus caractéristique, quant au nombre des espèces. Cette particularité est due à plusieurs causes : d'abord à l'atténuation des radiations solaires et à la composition organique du sol, causes qui sont communes à d'autres agglomérations sylvestres, et, particulièrement ici, à ce que les Conifères sécrètent des produits volatils, parmi lesquels existent des carbures terpéniques, aux vapeurs desquelles sont plus ou moins sensibles un grand nombre d'espèces végétales.

Dans le cas du Pin maritime et des plantes de ce type, la fonction de défense du milieu vital ne s'exerce plus à l'aide d'une substance soluble dans l'eau, comme lorsqu'il s'agit des Champignons du type du *Penicillium notatum*, mais grâce à une substance volatile; le résultat final est néanmoins le même : l'espèce agressive est protégée des espèces concurrentes par un toxique susceptible de se diffuser autour de son point d'émission jusqu'à une distance d'autant plus grande que sa concentration est plus forte et la sensibilité des espèces étrangères plus accentuée.

La fonction de défense d'une espèce contre une autre par empoisonnement du milieu vital, que je proposerai d'appeler *télétoxie*, n'est pas limitée au règne végétal; j'ai eu l'occasion d'en observer un premier exemple, d'ailleurs très démonstratif, dans le règne animal, lorsque j'étudiais, en collaboration avec mon ami C. Phisalix, la composition et les propriétés physiologiques du venin du Crapaud commun. Il arriva qu'un petit nombre de ces animaux, ayant été apportés en fin de journée au laboratoire, fut placé dans le premier des compartiments, creusés dans un long bloc d'ardoise, qui servait d'aquarium pour les Grenouilles. Ces compartiments, peu profonds, communiquaient les uns avec les autres et un petit filet d'eau les alimentait. Or le lendemain matin toutes les Grenouilles étaient mortes ([1]).

Bien que les glandes à venin du Crapaud soient d'ordinaire sans communication avec l'extérieur, la première hypothèse pour expliquer cette mort massive et inattendue était le passage, par un moyen quelconque, des substances actives du venin dans le liquide où baignaient ensuite les Grenouilles; mais on pouvait également se demander s'il n'était pas survenue une contamination accidentelle de l'eau de la canalisation à laquelle les Crapauds auraient résisté, mais non les autres Batraciens. Une expérience, consistant à mettre les Crapauds dans un compartiment du milieu et de nouvelles Grenouilles dans les autres, a montré que mouraient seules les Grenouilles situées en aval des Crapauds, autrement

([1]) Il s'agissait, si mes souvenirs sont exacts (c'était en 1893), de *Rana temporaria*.

dit que l'eau n'intervenait qu'en transportant des substances toxiques émises par ces derniers animaux [5].

A l'autopsie, le cœur des Grenouilles mortes était fortement contracté, signe caractéristique de l'action de la bufotaline. Comme le venin, qui passe des glandes dans le sang, s'élimine en partie par l'urine, il peut alors se répandre dans l'eau. Une injection d'urine de Crapaud dans le sac dorsal d'une Grenouille a tué celle-ci avec tous les symptômes de l'intoxication directe par le venin.

Selon toute probabilité, dans les conditions naturelles d'existence des Batraciens, c'est au moment de la reproduction que la sécrétion venimeuse intervient pour interdire aux Grenouilles le milieu vital du Crapaud. L'accouplement de l'une comme de l'autre de ces espèces a lieu, au début de l'année, au sein des mares et des fossés garnis d'eau. Après la ponte et la fertilisation des œufs, ceux-ci sont abandonnés par les parents à l'éclosion et les têtards évoluent dans le liquide jusqu'à leur transformation en individus adaptés à la vie terrestre. Mais là où se sont installés des Crapauds, il ne peut y avoir de Grenouilles et, depuis l'accouplement des parents jusqu'à l'atterrissage des petits crapauds, la première espèce n'a à subir aucune concurrence de la seconde.

Étant donné les nombreuses espèces de Batraciens répandues par le monde, dont la physiologie et les mœurs se rapprochent de celles du Crapaud et de la Grenouille, il est probable que l'on trouvera facilement parmi elles de nouveaux exemples de défense du milieu vital à l'aide de sécrétions toxiques. A cet égard, je puis déjà signaler que, dans une Note publiée en 1851, P. Gratiolet et S. Cloëz ont mentionné que « plusieurs Grenouilles, placées dans un tonneau avec des Salamandres, furent trouvées mortes au bout de huit jours » [6]. Il s'agissait évidemment là d'un cas de télétoxication par les alcaloïdes du venin de la Salamandre.

En résumé, le rapprochement de certaines observations d'origines diverses révèle l'existence d'une fonction biologique chez les plantes et chez les animaux qui était restée jusqu'ici inaperçue et dont on peut déjà citer des exemples chez les Cryptogames, les Phanérogames et les Batraciens. Cette fonction consiste dans la production par les espèces considérées de substances qui se répandent dans le milieu leur servant d'habitat et atteignent, en les empoisonnant, d'autres espèces qui pourraient leur faire concurrence. Il ne s'agit pas ici d'un moyen de défense individuel,

---

([5]) J'ai déjà eu l'occasion de citer cette observation à propos d'une intéressante publication de Jean Rostand sur la fécondation croisée non réciproque du Crapaud et de la Grenouille (*C. R. Soc. Biol.*, **112**, 1933, p. 1140).

([6]) *Comptes rendus*, 32, 1851, p. 592.

dont beaucoup de plantes et d'animaux sont armés, mais d'un processus d'une portée plus étendue, aboutissant à la protection d'une espèce contre d'autres espèces, et cela par l'action directe et à distance d'un poison.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Pierre Bonnet. *Bibliographia araneorum. Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en* 1939. Tome I (Ouvrage publié à l'aide d'une subvention Villemot).

2° Dikran Dervichian. *Colloïdes*, in *Tables annuelles de constantes et données numériques*, 40, volume XIV.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur l'opérateur* $\exp\{x+(d/dx)\}$. Note de M. Jean Ville, présentée par M. Émile Borel.

1. Soit l'opérateur linéaire $x+(d/dx)$. Nous distinguerons, parmi les puissances de cet opérateur, celles dans lesquelles on respecte, dans les multiplications, l'ordre des termes, et celles dans lesquelles les x précèdent toujours les d/dx. Nous noterons les premières par $(x+(d/dx))^n$, les secondes par $[x+(d/dx)]^n$.

2. Les puissances entre parenthèses peuvent s'exprimer à l'aide des puissances entre crochets, grâce à la formule de récurrence

$$(1)\qquad \left(x+\frac{d}{dx}\right)^{n+1}=x\left(x+\frac{d}{dx}\right)^{n}+\left(x+\frac{d}{dx}\right)^{n}\frac{d}{dx}+n\left(x+\frac{d}{dx}\right)^{n-1}.$$

3. La formule de récurrence (1) permet d'exprimer $(x+(d/dx))^{n+1}$ sous forme d'un polynome en $[x+(d/dx)]^m$, par la formule

$$(2)\qquad \left(x+\frac{d}{dx}\right)^{n+1}=\mathrm{P}_{n+1}\left\{\left[x+\frac{d}{dx}\right]\right\},$$

les $\mathrm{P}_n(u)$ satisfaisant à

$$(3)\qquad \mathrm{P}_{n+1}(u)=u\,\mathrm{P}_n(u)+n\,\mathrm{P}_{n-1}(u).$$

4. En résolvant l'équation (3) par la méthode des fonctions génératrices, on obtient pour $\mathrm{P}_n(u)$ la forme

$$(4)\qquad \mathrm{P}_n(u)=\left\{\frac{d^n}{dt^n}\exp\left\{\frac{t^2}{2}+ut\right\}\right\}_{t=0}.$$

5. En définissant $\exp\{x+(d/dx)\}$ par la formule

$$(5)\qquad \exp\left\{x+\frac{d}{dx}\right\}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(x+\frac{d}{dx}\right)^{n},$$

la formule (4) conduit à l'expression simple :

$$\exp\left\{x+\frac{d}{dx}\right\}=\exp\left\{x+\frac{1}{2}\right\}\exp\left\{\frac{d}{dx}\right\},$$

d'où la signification de l'opérateur :

$$\exp\left\{x+\frac{d}{dx}\right\}f(x)=\exp\left\{x+\frac{1}{2}\right\}f(x+1).$$

6. L'opérateur précédent trouve application dans la mécanique quantique. Si la position d'un corpuscule sur l'axe des q est définie par $\Psi(q)$, nous définirons la fonction caractéristique des variables p et q (au sens du calcul des probabilités) par

$$(6)\qquad \mathfrak{M}\exp\{i[up+vq]\}=\int\overline{\Psi}(q)\exp\left\{uh\frac{d}{dq}+ivq\right\}\Psi(q)\,dq.$$

Posant $t=\sqrt{huiv}$, $xt=ivq$, nous obtenons la fonction caractéristique sous la forme

$$\varphi(u,v)=\int\overline{\Psi}(q)e^{\frac{huiv}{2}}e^{ivq}\Psi(q+hu)\,dq.$$

Pour u et v imaginaires pures, φ est réelle, comme le montre la formule

$$\varphi\left(\frac{u}{i},\frac{v}{i}\right)=\int\left|\Psi\left(q-\frac{iuh}{2}\right)\right|^2e^{vq}\,dq.$$

Si q est normalement distribuée, c'est-à-dire si

$$\Psi(q)=\text{const.}\exp^{aq^2}.$$

a étant un nombre complexe à partie réelle négative, on trouve pour $\varphi(u,v)$ la fonction caractéristique d'une loi normale à deux dimensions.

Nous avons ainsi déterminé complètement, à partir de $\Psi(q)$ seule, la distribution en probabilités de p et q. Nous avons montré ailleurs (*Annales de la Faculté des Sciences de Lyon*, 1945) que ce procédé mettait clairement en évidence la relation d'incertitude de Heisenberg.

GÉOMÉTRIE VECTORIELLE. — *Remarques géométriques sur les principes du calcul tensoriel.* Note de M. **André Bloch**, présentée par M. Élie Cartan.

1. L'objet de la présente Note est de rattacher aux notions géométriques les plus simples les fondements de l'algèbre tensorielle.

Les dénominations de *covariant* et de *contrevariant*, dont l'introduction était essentielle, n'en ont pas moins été généralement attribuées jusqu'ici d'une manière inverse de celle assurément naturelle, cela sous des prétextes qui ne résistent pas à l'examen. Et nous ne croyons pas commettre un acte arbitraire, ni être animé de l'esprit de contradiction, mais au contraire nous conformer aux règles du plus élémentaire bon sens, en rompant avec cette pratique indé-

fendable. Nous parlerons donc d'un tenseur covariant aux vecteurs, au système de coordonnées d'un point, d'un tenseur contrevariant aux mêmes éléments ([1]).

Nous nous placerons, pour fixer les idées, dans l'espace à trois dimensions.

2. Un tenseur covariant du premier ordre est un vecteur; un tenseur contrevariant du premier ordre est un contre-vecteur.

Un contre-vecteur est l'ensemble d'un plan et d'un point extérieur (origine du contre-vecteur), défini à une translation près.

Pour composer deux contre-vecteurs, on les amène à avoir même origine, on prend le plan polaire de celle-ci par rapport au dièdre, puis l'homothétique de ce plan, le rapport étant $1/2$. Que le résultat, pour p contre-vecteurs, soit indépendant de l'ordre des opérations, c'est ce qui découle de la construction suivante : les M_i étant les points de rencontre avec les p plans d'une sécante issue de l'origine O, on prend sur cette droite le point L tel que $1/OL = \Sigma(1/OM_i)$. Sous cette forme on reconnaît, réduite dans le rapport d'homothétie $1/p$, la $\overline{p-1}^{\text{ième}}$ polaire de l'origine par rapport au système des p plans.

Si l'on considère des vecteurs issus de O et leur résultante, la polarité par rapport à une quadrique quelconque centrée en O donne des contre-vecteurs issus de O et leur résultant; et réciproquement.

Les composantes d'un contre-vecteur dont l'origine est celle de référence sont les cordonnées tangentielles non homogènes du plan, c'est-à-dire les inverses des abscisses de ses points de rencontre avec les axes.

3. Considérons n vecteurs. Leur produit (général) n'est autre que le groupe qu'ils forment, sous la réserve que deux groupes dont les vecteurs sont parallèles et pour lesquels les deux produits des n segments sont égaux, soient considérés comme identiques.

Considérons des groupes de n vecteurs, en nombre indéterminé q, avec correspondance entre les vecteurs de groupe à groupe (tableau rectangulaire n, q). A la convention ci-dessus pour chaque groupe adjoignons la suivante : chaque vecteur peut être décomposé en deux, remplaçant son groupe par deux autres, et inversement. Deux systèmes de groupes de n vecteurs seront dits équivalents quand et seulement quand l'on pourra passer de l'un à l'autre par la combinaison des deux opérations sus-indiquées.

L'ensemble des systèmes équivalents est un tenseur covariant n^{uple}. Comme on compose immédiatement en un seul deux groupes de n vecteurs deux à deux parallèles, il est clair que si l'on prend trois axes quelconques, le tenseur est équivalent à la somme de ses 3^n composantes.

Au moyen de sommes de produits de vecteurs et de contre-vecteurs, on définit de même les tenseurs contrevariants et mixtes de toutes variances.

([1]) La convention usuelle, relative à la place des indices (covariants en haut, contrevariants en bas), paraît, tout considéré, la plus indiquée.

Observons que le produit d'un vecteur et d'un contre-vecteur demeure inaltéré dans une homothétie quelconque.

4. On sait également que l'on peut introduire les tenseurs au moyen de formes algébriques.

Soit par exemple une relation multilinéaire entre n points de l'espace, se réduisant sur toute droite issue de O à la constance du produit des segments; elle s'écrit $F_n(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \ldots) = 1$; les coefficients de la forme n-linéaire du premier membre sont les composantes d'un tenseur contrevariant n^{uple}. Une surface d'ordre n, invariante dans les homothéties de rapports $1^{1/n}$, $F_n(x, y, z) = 1$, fournit spécialement un tenseur symétrique.

Pour les tenseurs covariants et mixtes, on prendra des relations entre plans, en coordonnées tangentielles.

Dans les questions où l'on fait abstraction d'un facteur scalaire, le second membre 1 s'évanouit; on a des formes homogènes, des relations et des courbes dans le plan projectif.

5. *Remarques.* — 1° On peut évidemment définir de manière inamovible un contre-vecteur par deux plans parallèles distincts de rôles différents. Soient $P = 0$, $P + 1 = 0$; la composition s'écrit : $\Sigma P = 0$, $\Sigma P + 1 = 0$. Nous ignorons si cela peut avoir des applications tensorielles ou autres.

2° Le théorème sur la contraction résulte immédiatement de ce qu'un tenseur double mixte est une somme de produits mixtes, et de ce que, pour un tel produit, si M est l'intersection du vecteur OI avec le plan du contre-vecteur, la trace de la matrice est OI/OM.

3° On peut multiplier extérieurement des tenseurs de mêmes variances; comme des multivecteurs il existe donc des multi-contre-vecteurs.

4° Digression non-euclidienne : Les composantes d'un vecteur (glissant) par rapport au tétraèdre de référence sont les quotients des six moments pluckériens relatifs aux deux extrémités par la forme polaire correspondante déduite de l'absolu. Le vecteur somme de deux vecteurs coplanaires est celui dont les composantes sont les sommes des composantes (il est clair qu'ici la définition dans le plan suffirait). Tout système est équivalent à deux vecteurs et donne lieu à un complexe linéaire. La polarité par rapport à l'absolu change les vecteurs en contre-vecteurs.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Distributions conjuguées. Applications aux fonctions d'une variable complexe et aux séries de Fourier.* Note de M. **Jacques Deny**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

I. *Notations.* — Soit E un compact (ensemble fermé borné) du plan; on appellera $\overline{\overline{E}}$ le complémentaire du constituant non borné de CE.

$U^{\lambda}(z)$ désignera la valeur en z du potentiel logarithmique engendré par la distribution λ.

Définition. — Deux distributions λ et μ portées par E seront dites *conjuguées* si $U^\lambda - iU^\mu$ est analytique sur $C\overline{\overline{E}}$. Pour cela il faut et il suffit que

$$\int z^n(d\lambda + id\mu) = 0 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Si E est une courbe simple fermée rectifiable, les distributions λ et μ définies sur E par $d\lambda + id\mu = dz$ sont donc conjuguées.

Si E n'a pas de point intérieur et coïncide avec $\overline{\overline{E}}$, il n'est le support d'aucun couple de distributions conjuguées ([1]). Sur tout autre compact il existe une infinité de tels couples. Les masses totales $\lambda(E)$ et $\mu(E)$ sont nulles.

II. Extension du Théorème de Cauchy. — *Si* F *est holomorphe dans un domaine* D *et si* λ *et* μ *sont deux distributions conjuguées portées par un compact* E *tel que* $\overline{\overline{E}} \subset D$, *on a*

$$\int F(d\lambda + id\mu) = 0.$$

Extension du Théorème de Morera. — Soient λ_0 et μ_0 deux distributions conjuguées portées par un compact E_0 et dont les moments du premier ordre *ne sont pas tous nuls* ([2]). *Si* F *est continue dans un domaine* D *et si* $\int F(d\lambda + id\mu) = 0$ *pour tout ensemble chargé* $(E, \lambda + i\mu)$ semblable *à* $(E_0, \lambda_0 + i\mu_0)$ *tel que* $\overline{\overline{E}} \subset D$, F *est holomorphe dans* D.

On peut remplacer la totalité des similitudes précédentes par une famille dénombrable convenablement choisie ([3]); en particulier il suffira que les rapports de similitude parcourrent une suite de valeurs tendant vers zéro aussi rapidement qu'on voudra.

Plus généralement il est facile de déterminer tous les couples fonctions continues-distributions complexes *associées* ([3]), c'est-à-dire vérifiant les hypothèses du théorème précédent, à cela près qu'on ne suppose pas d'avance λ_0 et μ_0 conjuguées. Notons seulement que si l'on suppose encore non nuls tous les moments du premier ordre, il en résulte que λ_0 et μ_0 sont conjuguées (et alors F est analytique), ou bien λ_0 et $(-\mu_0)$ sont conjuguées (et F est analytique conjuguée).

III. Prenons pour E la circonférence-unité C. Soient $\lambda(\theta)$, $\mu(\theta)$ les fonc-

---

([1]) Cette remarque n'est autre que l'énoncé sous une autre forme d'un théorème bien connu de M. Lavrentieff : *Toute fonction continue sur un tel ensemble peut être développée en série uniformément convergente de polynomes en z.*

([2]) C'est-à-dire $\int x\,d\lambda_0$ et $\int y\,d\lambda_0$ non tous deux nuls; U^{λ_0} est alors un infiniment petit du premier ordre au voisinage de l'infini. C'est le cas des distributions qui interviennent dans les théorèmes de Cauchy et Morera $(d\lambda_0 + id\mu_0 = dz)$.

([3]) Cf. G. Choquet et J. Deny, *Bull. Soc. Math. de France*, 52, 1944, pp. 118-140.

tions (VB) ([4]) de l'argument θ associées à λ et μ; elles sont périodiques et bien déterminées par $\lambda(0)=\mu(0)=0$.

Théorème. — *Deux distributions λ et μ conjuguées sur C ne chargent pas les ensembles de mesure linéaire nulle* ([5]) *et sont liées par les relations*

$$(1)\qquad \lambda(\theta)=\frac{1}{\pi}[U^{\mu}(e^{i\theta})-U^{\mu}(1)]$$
$$\mu(\theta)=\frac{1}{\pi}[U^{\lambda}(e^{i\theta})-U^{\lambda}(1)].$$

On en déduit les conséquences suivantes :

a. Pour que la série conjuguée de la série de Fourier d'une fonction sommable f soit aussi une série de Fourier (d'une fonction sommable g définie presque partout), il faut et il suffit que la fonction

$$G(\theta)=-\frac{1}{\pi}U^{F}(e^{i\theta})=\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi}\log 2\left|\sin\frac{\theta-t}{2}\right|f(t)\,dt$$

soit (VB). Cela entraîne que $G(\theta)$ est (AC) ([4]) et l'on a $g(\theta)=G'(\theta)$.

b. Pour qu'une fonction (VB) $f(\theta)$ soit le potentiel d'une simple couche μ étendue sur C, il faut et il suffit que $U^{f}(e^{i\theta})$ soit (VB) sur C. μ est donnée par la seconde formule (1), où $\lambda=f$. [Résolution dans la classe des fonctions (VB) d'un problème classique, traité par Picard dans le cas des fonctions de carré sommable.]

c. Par inversion on obtient : Si des masses (quelconques dans le plan) engendrent un potentiel qui soit (VB) sur un segment de droite, celui-ci est (AC) sur tout segment intérieur. D'autre part, on sait que le potentiel capacitaire d'un ensemble de Cantor K est continu. Mais il est à variation non bornée sur le segment qui porte K.

Remarque. — Des formules (1) on déduit que les distributions λ et μ sont orthogonales $\left(\text{c'est-à-dire } \int U^{\lambda}d\mu=\int U^{\mu}d\lambda=0\right)$ et ont même énergie ([6]).

ASTRONOMIE. — *Méthode pour la mesure des petites distances zénithales.* Note de M. **André Couder**, présentée par M. Ernest Esclangon.

1. Une lunette munie d'un micromètre étant approximativement dirigée vers le zénith, plaçons devant l'objectif une cuve dont le fond,

---

([4]) (VB) à variation bornée; (AC) absolument continu.

([5]) Cette partie résulte immédiatement d'un théorème bien connu de F. et M. Riesz : *Si une fonction analytique dans un cercle prend des valeurs* (VB) *sur la circonférence, celles-ci sont* (AC)]. Cf. à ce sujet, A. Zygmund, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 49, II, 1943, pp. 805-822 et aussi G. C. Evans, *The Logarithmic potential* (*Colloquium*, 6, 1927, p. 131).

([6]) La valeur de l'énergie commune n'est autre que l'aire, divisée par π, décrite par $Z=U^{\lambda}(z)+iU^{\mu}(z)$ quand z décrit le cercle-unité.

à peu près horizontal, est une lame de verre à faces planes, que nous supposerons d'abord exactement parallèles. Elle contient une couche d'un liquide transparent dont la surface est libre. Cette cuve constitue un prisme dont la face supérieure A est horizontale par définition; la face inférieure B fait avec l'autre un angle r, auquel il est aisé de donner une valeur petite, par exemple une dizaine de secondes de degré; l'indice n du prisme est celui du liquide, qu'on choisit peu différent de celui de la lame de verre.

Une double autocollimation est possible. Appelons α et β les points du plan focal qui sont leurs propres conjugués par rapport aux surfaces réfléchissantes A et B. Soit ζ la trace de la verticale abaissée du point nodal d'émergence de l'objectif. Les trois points α, ζ, β sont rangés en ligne droite dans l'ordre énoncé et l'on a $\alpha\zeta : \alpha\beta = (n - 1) : n$. Répétons les deux lectures au même fil après avoir dérangé légèrement une des vis calantes qui supportent la cuve, de manière à changer l'angle r; nous pouvons immédiatement éliminer la valeur de l'indice n et déduire la lecture du tambour micrométrique qui correspond au zénith.

2. La cuve zénithale peut être adjointe à un instrument méridien comme un appareil auxiliaire concourant à la détermination des constantes de réduction. Ce dispositif procure une lecture du zéro du cercle indépendante de celle qu'on obtient par autocollimation nadirale sur le bain de mercure. Conjointement à l'observation des collimateurs Nord et Sud, il donne une mesure de l'inclinaison de l'axe indépendante de celle qu'on déduit du pointé du nadir. Enfin, conjugué à l'observation du seul bain de mercure, il donne, outre l'inclinaison de l'axe, une valeur de la collimation apparemment préférable à celle qu'on tire du pointé des collimateurs horizontaux, car elle correspond à un état des flexions instrumentales sûrement plus voisin de celui qui intervient dans l'observation des étoiles horaires. Pour cet usage, la cuve doit être mise en place et ôtée grâce à un support mobile, indépendant de l'instrument.

3. Pour des applications particulières, d'ailleurs très importantes, la cuve peut être laissée à demeure devant une lunette fixée verticalement : on observe les astres voisins du zénith à travers la couche liquide, protégée du vent par une lame de verre que nous supposerons à faces parallèles. Cette disposition nouvelle est douée d'une propriété importante : on voit immédiatement que le zénith a pour image le point α du plan focal défini par autocollimation sur la surface libre A. Un astre situé à une distance zénithale z est vu à une distance z' du zénith apparent, qui diffère de z par des termes du troisième degré en (z, r). Ainsi la mesure absolue d'une petite distance zénithale se réduit à un système de pointés micrométriques et, en conséquence, elle doit pouvoir atteindre le degré de précision instrumentale qu'offrent les mesures micrométriques relatives.

Il est important que le même mode d'éclairage du champ soit employé pour effectuer l'autocollimation et les pointés stellaires. Il faut pour cela recourir au nouveau procédé d'illumination des fils sur champ obscur, qui a été réalisé par M. Danjon. La qualité de l'image des fils obtenue par autocollimation y est telle qu'on peut ici, avec la même précision, pointer l'étoile en déclinaison ou la suivre en angle horaire, d'une part avec les fils vus directement, d'autre part avec leurs images réfléchies.

L'instrument propre à mettre en œuvre cette méthode de mesure des distances zénithales est de structure relativement simple; comme ses flexions n'interviennent pas, il peut être construit avec de grandes dimensions et rester cependant robuste et stable. Il s'applique notamment à la détermination de l'heure et à l'étude de la variation de la latitude, et il fournit des données utiles à l'amélioration des constantes de l'aberration et de la nutation.

4. *Remarques.* — Les déviations angulaires dues au fait que les lames de verre sont en réalité légèrement prismatiques doivent être déterminées et éliminées : il suffit de répéter les mesures après avoir fait tourner la cuve de 180° autour d'un axe approximativement vertical.

La réalisation et l'emploi de la cuve zénithale soulèvent divers problèmes de technique instrumentale. Ceux qui concernent la construction même de la cuve ont été étudiés et résolus au laboratoire d'optique de l'Observatoire de Paris lorsqu'on y a construit le prisme à liquide du grand spectrographe de Bellevue (diamètre des lames de verre 31 cm). La difficulté supplémentaire qui résulte des rides de la surface libre produites par les trépidations est l'objet de mes recherches actuelles. Elle paraît moins difficile à vaincre lorsqu'il s'agit d'un liquide de faible densité et dont on peut choisir librement la viscosité, que dans le cas du bain de mercure. Elle sera plus aisément surmontée dans l'instrument spécial envisagé au paragraphe 3, où la cuve est fixe, que dans l'application au cercle méridien (§ 2).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Méthode de perturbation appliquée à l'étude des cavités électromagnétiques.* Note (¹) de M. **Théodore Kahan**.

Supposons que nous ayons résolu l'équation d'onde dans le plan xy

$$\Delta E + k^2 E = 0$$

($E = E_z$ composante normale au plan xy) et trouvé par conséquent les fonctions propres E_n et les valeurs propres k_n pour une cavité de symétrie cylindrique de volume V_0 limitée par une surface conductrice S_0.

(¹) Séance du 18 juin 1945.

Ceci posé, faisons subir, par déformation de paroi, une petite variation de volume et de surface à la cavité électromagnétique ainsi constituée; nous allons faire usage d'une méthode de perturbation utilisée en Mécanique ondulatoire, dont le principe remonte à Lord Rayleigh et qui permet d'obtenir les valeurs propres perturbées. Elle s'applique aisément à quelques cas particuliers.

Soit

$$k_0^2 = \chi_0 = \omega_0^2 \mu\varepsilon$$

une valeur propre non dégénérée (ω_0 étant la pulsation propre de l'enceinte résonnante, μ et ε la perméabilité et la constante diélectrique de la matière qui la remplit) et E_0 la fonction propre correspondante, solution de l'équation aux dérivées partielles

$$\Delta E_0 + \chi_0 E_0 = 0, \tag{1}$$

avec une certaine condition au contour limite s_0 à la surface S_0.

Nous nous proposons de calculer la valeur propre

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \tag{2}$$

satisfaisant à l'équation d'onde

$$\Delta E + \chi E = 0, \tag{3}$$

ayant comme fonction propre

$$E = E_0 + E_1,$$

avec une condition aux limites un peu différente, correspondant à une légère variation δS_0 de la surface frontière

$$S = S_0 + S_1 = S_0 + \delta S_0, \qquad V = V_0 + V_1 = V_0 + \delta V_0.$$

Multiplions, à cet effet, l'équation (1) par E et l'équation (3) par E_0, et retranchons-les membre à membre

$$(\chi - \chi_0) E_0 E + E_0 \Delta E - E \Delta E_0 = 0.$$

Intégrons maintenant, par rapport à toute la section droite plane délimitée par le contour s et faisons appel au théorème de Green; l'on obtient

$$(\chi - \chi_0) \iint_S E_0 E \, dS = \iint (E_0 \Delta E - E \Delta E_0) \, dS = \oint_s \left(E \frac{\partial E_0}{\partial n} - E_0 \frac{\partial E}{\partial n} \right) ds, \tag{4}$$

n étant la normale à la surface S dirigée vers l'extérieur; on en tire

$$\chi_1 = - \frac{\oint \left(E_0 \frac{\partial E}{\partial n} - E \frac{\partial E_0}{\partial n} \right) ds}{\iint_S E_0 E \, dS}. \tag{5}$$

Or

$$\chi_1 = 2 k_0 \, \delta k_0 = 2 \omega_0 \sqrt{\mu\varepsilon} \, \delta(\omega_0 \sqrt{\mu\varepsilon}),$$

δk_0 étant la variation de valeur propre consécutive à la variation δV_0, δS_0 et $\delta\omega_0$, variation de pulsation propre correspondante. L'équation (5) aura donc pour expression

$$(6) \qquad 2\sqrt{\mu\varepsilon}\,\delta\omega_0 + \omega_0\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\,\delta\mu + \omega_0\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\,\delta\varepsilon = -\frac{\oint\left(E_0\frac{\partial E}{\partial n} - E\frac{\partial E_0}{\partial n}\right)ds}{\iint_S E_0^2\,dS},$$

car on peut assurément supposer que les fonctions propres E_0 et E sont sensiblement égales en raison des faibles variations de surface et de volume admises et que, par suite,

$$\iint_S E_0 E\,dS \approx \iint_S E_0^2\,dS.$$

Ceci établi, considérons en particulier les conditions aux limites suivantes pour une onde du type TM_{01}

$$E_0 = 0 \text{ sur } s_0, \qquad E = 0 \text{ sur } s,$$

E_0 et E étant les composantes axiales (tangentielles).

Il résulte alors de (6)

$$(7) \qquad 2k_0\,\delta k_0 = -\frac{\oint_s E_0\frac{\partial E}{\partial n}\,ds}{\iint_S E_0^2\,dS}.$$

Si l'on remplace encore dans cette formule $\partial E/\partial n$ par $\partial E_0/\partial n$, ce qui est légitime au degré d'approximation admise, il est possible de calculer la variation de fréquence propre $\delta f = \delta\omega_0/2\pi$ à partir des fonctions propres non perturbées E_0

$$\delta f_0 = -\frac{1}{4\pi\omega_0\mu\varepsilon}\left[\frac{\oint_s E_0\frac{\partial E_0}{\partial n}\,ds}{\iint_S E_0^2\,dS}\right],$$

en admettant que, lors de la variation de volume, la perméabilité et la constante diélectrique de la cavité restent constantes.

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES. — *Propagation d'une perturbation dans un guide électrique*. Note de M. **Maurice Cotte**.

Nous examinons un cas idéal : la propagation d'une perturbation décomposable en ondes d'un même type, mais de fréquences différentes dans un guide rectiligne à parois parfaitement conductrices. Rappelons qu'un type d'onde est caractérisé par une distribution bien déterminée de lignes nodales dans la section droite, et que, pour n'importe quel type d'onde, la constante de propagation est

$$(1) \qquad \delta = \frac{1}{c}\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

Dans (1) c est la vitesse de l'onde dans le milieu qui, remplit le guide, ω est la pulsation de l'onde, ω_0 la pulsation de coupure, qui est une constante bien déterminée pour une section de guide et un type d'onde donnés.

Une composante du champ électrique ou magnétique, qui en un point déterminé de la section $x = 0$ du guide, dépend du temps t selon la loi

(2) $$y_0 = a\, e^{i\omega t},$$

variera, au point homologue d'une section d'abscisse x, selon la loi

(3) $$y = a\, e^{-\delta x}\, e^{i\omega t}.$$

Nous voulons rechercher la fonction $y(t)$ qui correspond à la loi de variation

(4) $$y_0 = \eta(t),$$

avec

(5) $$\begin{cases} \eta(t) = 0 & \text{pour } t < 0, \\ \eta(t) = 1 & \text{pour } t > 0. \end{cases}$$

Remarquons d'abord que, quelle que soit la loi de variation de $y(t)$, en tout point M d'une même section droite, une même composante du champ varie selon une loi semblable

(6) $$y_{\mathrm{M}}(t) = \mathrm{C}\, y(t),$$

où la constante C dépend du point M, mais ni de x, ni de t. Cela résulte de ce que, en régime permanent, le rapport des valeurs que prend une même composante d'un champ en deux points d'une même section droite ne dépend ni de z, ni de ω.

Si nous envisageons une autre composante, sa loi de variation sera différente. Par exemple, si, dans la section $x = 0$ d'un guide cylindrique de révolution, la composante radiale E_ρ dépend du temps selon la loi [1]

(7) $$\mathrm{E}_\rho = -\alpha \mathrm{J}'_m(\alpha\rho)\sin m\varphi . \eta(t),$$

où les constantes m et $\alpha = \omega_0/c$ caractérisent le type de l'onde, où J'_m est la dérivée de la fonction de Bessel J_m, et où $\eta(t)$ est donné par (5), les autres composantes pour $x = 0$ sont données par

(8) $$\begin{cases} \mathrm{E}_x = c\alpha^2 \mathrm{J}_m(\alpha\rho)\sin m\varphi \displaystyle\int_0^t \mathrm{J}_0(\omega_0 t)\, dt, \\ \mathrm{E}_\varphi = -\dfrac{m}{\rho}\mathrm{J}_m(\alpha\rho)\cos m\varphi . \eta(t), \\ \mathrm{H}_x = 0, \\ \mathrm{H}_\rho = \dfrac{m}{\rho}\mathrm{J}_m(\alpha\rho)\cos m\varphi . \mathrm{J}_0(\omega_0 t), \\ \mathrm{H}_\varphi = -\alpha\, \mathrm{J}'_m(\alpha\rho)\sin m\varphi . \mathrm{J}_0(\omega_0 t). \end{cases}$$

---

(1) Les notations sont celles du livre de M. LOUIS DE BROGLIE, *Problèmes de propagation guidée des ondes électromagnétiques*, 1941, pp. 37 à 41.

D'autre part, quelle que soit la forme de la section du guide, l'expression $y(t)$ d'une composante du champ au point d'abscisse x, lorsque la même composante au point homologue de la section $x=0$ est donnée par (4) et (5), est

$$(9)\qquad y(t)=\begin{cases} 0 & \text{pour } t<t_0=\dfrac{x}{c}, \\ 1-\dfrac{\omega_0 x}{c}\displaystyle\int_{t_0}^{t}\dfrac{J_1\left(\omega_0\sqrt{\tau^2-t_0^2}\right)}{\sqrt{\tau^2-t_0^2}}\,d\tau & \text{pour } t>t_0. \end{cases}$$

Si, pour les valeurs de t supérieures à t_0, nous posons

$$(10)\qquad u=\frac{\omega_0(t-t_0)}{2\pi} \quad \text{et} \quad \lambda=\omega_0\frac{x}{c},$$

nous avons les expressions approchées

$$(11\,a)\qquad y(t)=1-\lambda\pi u+\frac{1}{4}(\lambda\pi u)^2-\frac{1}{6}(\lambda\pi u)^3\left(\frac{1}{6}-\frac{1}{\lambda^2}\right)+\ldots,$$

valable sous la double condition $2\pi u \leqslant 0{,}41\lambda$ et $2\pi u<1$, et

$$(11\,b)\qquad y(t)=e^{-\lambda}-\frac{\lambda}{2\pi^2}u^{-\frac{3}{2}}\sin 2\pi\left(u+\frac{\lambda}{2\pi}-\frac{3}{8}\right)+\ldots,$$

valable sous la double condition $2\pi u \geqslant 0{,}41\lambda$ et $2\pi u>8$.

La démonstration des formules (8), (9) et (11), qui est assez facile par les méthodes du calcul symbolique, sera publiée ailleurs.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *La structure fine des atmosphériques. Contribution à l'étude de l'ionosphère.* Note ([1]) de M. **René Rivault**, présentée par M. Charles Maurain.

Nous avons déjà exposé succinctement les dispositifs employés pour l'enregistrement des formes d'atmosphériques, perturbations radioélectriques individuelles émises par l'éclair ([2]). Depuis 1941, nous avons ainsi analysé plus de 6000 oscillogrammes d'atmosphériques et les résultats peuvent être décrits comme suit. Précisons tout d'abord que ces enregistrements eurent lieu entre le coucher et le lever du Soleil, les formes obtenues pendant le jour étant trop marquées par l'absorption pour pouvoir représenter l'atmosphérique dans tous ses détails.

Les oscillogrammes peuvent être classés en plusieurs types bien définis.

Le type 1 est caractérisé par un grand nombre de crêtes d'amplitude séparées par des temps de 35 à 80 μs, d'amortissement exponentiel soit régulier, soit variable par paliers. La durée totale de l'atmosphérique

---

([1]) Séance du 15 octobre 1945.

([2]) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 494.

varie dans de grandes proportions d'une centaine de microsecondes à plusieurs millisecondes. Ce type, plus fréquent l'été que l'hiver, est reçu d'une façon permanente pendant toute l'année. Nous le rattachons au leader stroke, première partie de la décharge orageuse, mise en évidence par Schonland. La complexité de l'oscillogramme rend malaisée la recherche d'une influence ionosphérique sur la forme de cet atmosphérique.

Le type 2 se compose de trois demi-alternances de grande amplitude, les deux crêtes de même signe étant séparées par un temps compris entre 35 et 75 μs, le plus souvent une cinquantaine de microsecondes. Il est enregistré dans sa forme la plus nette au cours d'orages locaux, le plus souvent par familles de plusieurs individus. Cette représentation correspond à celle du troisième terme de la formule de Hertz, terme de rayonnement proportionnel à $1/d$, et nous rattachons cette forme au return stroke de Schonland.

La netteté et la courte durée de ce type permettent une analyse précise des réflexions multiples de l'atmosphérique entre le sol et l'ionosphère : ces échos suivent le signal direct sur l'oscillogramme lorsque certaines conditions de propagation sont remplies. On obtient alors le type 4, qui permet, par le dépouillement d'un seul oscillogramme, de connaître la hauteur équivalente de la région ionisée réfléchissante et la distance du foyer orageux. Ces oscillogrammes sont reçus entre le coucher et le lever solaires lorsque le foyer est à une distance du récepteur comprise entre 200 et 1500^{km} environ, et, comme des essais récents nous l'ont montre, lorsque la densité d'ionisation de la région E, mise en évidence par des réflexions à l'incidence verticale d'ondes de longueur voisine de 46^{m}, est encore assez forte après le coucher solaire pour donner lieu à la région dite E anormale ($h = 115 \pm 5^{km}$). Ceci nous amène à penser que les hauteurs équivalentes trouvées, au cours de ces quatre années d'enregistrement, hauteurs variant de 75 à 90^{km}, représentent la partie inférieure de la région E, responsable de la réflexion des atmosphériques dont le maximum d'énergie se trouve réparti dans la partie du spectre radioélectrique comprise entre 5 et 50 kc/s.

Le nombre des échos bien définis figurant sur les types 4 augmente d'une demi-douzaine pour un foyer situé à $300\text{-}500^{km}$ à une trentaine pour des foyers distants de $1000\text{-}1800^{km}$; ces derniers enregistrements ne se rencontrent que pendant l'automne. Lorsque la distance est inférieure à une centaine de kilomètres, il n'est pas rare de constater des réflexions faibles mais nettes provenant d'une région ionisée située à une quarantaine de kilomètres de hauteur.

Enfin il est fréquent de rencontrer sur un même oscillogramme les atmosphériques des types 1 et 2 ou 1 et 4 dont la succession est l'image

radioélectrique de la décharge orageuse, telle qu'elle a été décrite par Schonland.

Le type 3 se présente sous la forme d'un train d'ondes sinusoïdales amorties dont la pseudo-période des alternances successives croît d'environ de 70 à 225 μs, la crête de plus grande amplitude étant généralement la deuxième ou la troisième. Il est reçu nuit et jour et paraît provenir de foyers aussi éloignés que 2000^{km}; c'est le type d'hiver.

Il est hors de doute qu'il faille voir là une suite de réflexions multiples successives d'un atmosphérique dont l'onde directe ne nous parvient pas et dont la propagation dans un milieu dispersif a régulièrement arrondi les crêtes d'amplitudes. Les procédés de dépouillement utilisés pour l'interprétation du type 4 ne s'appliquent plus ici et, jusqu'à présent, nous n'avons pu obtenir de données télémétriques avec cette forme. Quoi qu'il en soit, la limite vers laquelle tend la pseudo-période conduit à penser que la région ionisée responsable de ces réflexions est située à une quarantaine de kilomètres de hauteur. M. A. Haubert ([3]), analysant ce type, explique ses caractéristiques par une propagation guidée entre le sol et l'ionosphère et trouve une hauteur équivalente du même ordre de grandeur.

Le type 5 a tantôt les caractères du type 3 et tantôt ceux du type 4. Les crêtes d'amplitude représentatives des échos successifs sont souvent nettes, mais l'intervalle de temps qui les sépare tend vers 250 à 300 μs; leur amortissement est beaucoup plus rapide que celui qui caractérise les formes déjà rencontrées. Le dépouillement de ces oscillogrammes est difficile, parfois impossible. Nous l'interprétons comme un type de transition, enregistré à la fin des périodes orageuses, et son étude révèle une ionosphère non plane et non parallèle au sol. Les hauteurs équivalentes trouvées, dans les cas les plus favorables, sont aussi de l'ordre d'une quarantaine de kilomètres.

En résumé, les principales formes d'atmosphériques rencontrées après le coucher du Soleil sont représentées par les types 1 et 2, correspondant au leader et au return strokes. Les types 3, 4 et 5 sont des formes modifiées par la propagation et comprennent les différents échos de l'atmosphérique initial. L'étude de ces formes permet d'étudier le rôle de l'ionosphère dans la propagation de ces ondes de faible fréquence.

([3]) *Thèse de Doctorât*, Poitiers, juillet 1945

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Contribution à l'étude de la structure fine des atmosphériques.* Note (¹) de M. **André Haubert**, présentée par M. Charles Maurain.

Les enregistrements des formes d'atmosphériques effectués par Schonland en Afrique du Sud (²), par Laby en Australie (³) et récemment par R. Rivault en France (⁴) ont révélé que certaines de ces formes étaient constituées par une impulsion unique suivie de ses échos entre le sol et l'ionosphère. La mesure des retards entre les différents échos a permis de déterminer la hauteur de la région réfléchissante et la distance approximative des sources. D'après les résultats obtenus par les auteurs cités ci-dessus, les réflexions auraient lieu entre 75 et 90^{km} d'altitude.

Par contre d'autres formes, se présentant sous l'aspect d'un train d'ondes amorties, n'ont pu être interprétées au moyen de l'optique géométrique.

Nous avons alors supposé qu'elles pouvaient être constituées d'ondes plus générales que les ondes électromagnétiques transversales ou ondes ordinaires. L'étude de la propagation dans les guides a montré d'ailleurs la réalité physique de telles ondes.

Les équations de propagation des ondes magnétiques transversales, ou ondes E, sont :

$$\mathrm{rot}\,\vec{H} = (g + j\omega\varepsilon\varepsilon_0)\vec{E}, \qquad \mathrm{rot}\,\vec{E} = -j\omega\mu\mu_0\vec{H}, \qquad \mathrm{div}\,\vec{H} = 0,$$

où H est le champ magnétique exprimé en ampères par centimètre;
E, le champ électrique en volts par centimètre;
g, la conductibilité du milieu en $\mu\Omega$ par centimètre;
ε, le pouvoir inducteur spécifique relatif au vide;
μ, la perméabilité relative au vide;
$\varepsilon_0 = 1/36\pi.10^{11}$;
$\mu_0 = 4\pi.10^{-9}$.

Utilisant la méthode de S. A. Schelkunoff (⁵), nous avons fait choix des nouvelles variables, V et A, définies par les relations

$$\vec{E}_t = -\mathrm{grad}\,\vec{V}, \qquad \mathrm{rot}\,\vec{A} = \vec{H},$$

où V est un potentiel scalaire; $\vec{E}_t$, la composante électrique transversale de l'onde et $\vec{A}$, un vecteur parallèle à la direction de propagation z.

(¹) Séance du 15 octobre 1945.

(²) Schonland, Elder, Hodges, Phillips, Van Wyk, *Proc. Roy. Soc.*, A, **176**, 1940, pp. 180-202.

(³) Laby, Nicholl, Nickson, Mc Neill, *Nature*, **143**, 1939, p. 873.

(⁴) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 494.

(⁵) *Proc. Inst. of Radio Eng.*, **25**, 1937, XI, pp. 1457-1492.

Grâce à ces nouvelles variables, les équations de propagation peuvent s'écrire

$$\frac{\partial A}{\partial z} = -(g + j\omega\varepsilon\varepsilon_0)V,$$

$$\frac{\partial V}{\partial z} = -\left[j\omega\mu\mu_0 + \frac{\delta^2}{g + j\omega\varepsilon\varepsilon_0}\right]A,$$

où δ est une constante qui peut être complexe; ces équations sont de forme identique à celle des équations de propagation dans les lignes de transmission.

Dans le cas de la propagation d'ondes E entre deux plans conducteurs, le calcul montre que le milieu situé entre les deux plans se comporte comme un filtre passe-haut, dont la longueur d'onde de coupure, λ_c, est égale à deux fois la distance des plans. De plus, si la conductibilité des plans n'est pas parfaite, il apparaît une atténuation croissante avec la fréquence, transformant ainsi le filtre passe-haut en filtre passe-bande. Dans ce cas, la fréquence de moindre atténuation est égale à la fréquence de coupure multipliée par $\sqrt{3}$.

La transposition des équations de propagation dans l'espace en équations de propagation dans les lignes permet d'utiliser les calculs habituels relatifs à la propagation des phénomènes transitoires dans celles-ci. L'impulsion primaire suivie de ses échos successifs sur deux plans imparfaitement conducteurs se transforme en un train d'oscillations dont la pseudo-période est égale à l'écart entre deux échos successifs. Celle-ci tend à augmenter, mais l'amplitude est d'autant plus atténuée que cette pseudo-période est proche de la fréquence de coupure du guide.

L'étude des oscillogrammes enregistrés montre que l'atténuation ne permet pas d'observer des pseudo-périodes plus longues que 250 μs. La pseudo-période la plus fréquemment observée est de 200 μs.

Cette valeur conduit à admettre une fréquence de coupure du guide de l'ordre de $200 \times \sqrt{3} = 340$ μs, correspondant à une longueur d'onde critique de 100^{km} et à une hauteur de réflexion de 50^{km} environ.

D'autre part, si l'on suppose qu'il existe une certaine ionisation de l'espace compris entre les deux plans, il apparaîtra, sous l'influence du champ magnétique terrestre, une bande passante au-dessous de la fréquence de coupure normale du guide. Cela expliquerait l'observation d'une bande de fréquence non atténuée, située en dessous de 1000 p/s, faite par Appleton et Chapman ainsi que par Watson Watt, Herd et Lutkin.

L'existence d'une discontinuité de l'atmosphère à 50^{km} d'altitude, région où se produit un relèvement brusque de la température, paraît donc être la cause de la différence de forme qui existe entre certains types d'atmosphériques. La fréquence critique de cette région assurerait ainsi une séparation entre les modes de propagation des composantes du spectre

des atmosphériques, les composantes de fréquences inférieures à cette fréquence critique obéissant aux lois de la propagation guidée, et celles de fréquences supérieures aux lois de la propagation optique ordinaire.

SPECTROGRAPHIE. — *Spectre infrarouge des polypeptides et de quelques amides substituées aliphatiques dans la bande de* 5 *à* 8$^{\mu}$. Note (¹) de M. **Henri Lenormant**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Nous avons signalé (²) que toutes les protéines ont, entre 5 et 8$^{\mu}$, le même spectre d'absorption caractérisé par les maxima

6,02	6,41-6,57	6,84	7,15	compris entre 7,40 et 7,50
fort	fort et double	moyen	moyen	moyen

L'indépendance de ce spectre vis-à-vis de la variété des acides aminés constitutifs et des dénaturations de toute sorte, ainsi que l'impossibilité de le modifier autrement que par hydrolyse, indique une participation importante de la liaison peptique. Nous avons été conduit à lui attribuer toutes les bandes observées en dehors de celle de 6$^{\mu}$,84 et 7$^{\mu}$,15 qui appartiennent aux vibrations de CH^2 et de CH^3.

S'il en est ainsi, on doit retrouver la même courbe d'absorption pour tous les peptides et même pour les amides N-mono-substituées dont les peptides ne sont qu'une variété particulière.

Nous avons étudié le spectre de 19 peptides très divers et de 3 amides substituées aliphatiques. Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau ci-joint.

Les peptides à longue chaîne ont le même spectre que les protéines. Parmi les tripeptides, la diglycylglycine a encore une absorption typique de protéine; mais la nature des acides aminés constitutifs commence à se faire sentir. Les modifications apportées sont toutefois assez modérées pour que l'on puisse retrouver les grandes lignes du spectre protéinique.

Dans le cas des dipeptides la différence avec les protéines est plus marquée. On peut toutefois retrouver des analogies, assez grandes, dans certains cas (glycyltyrosine).

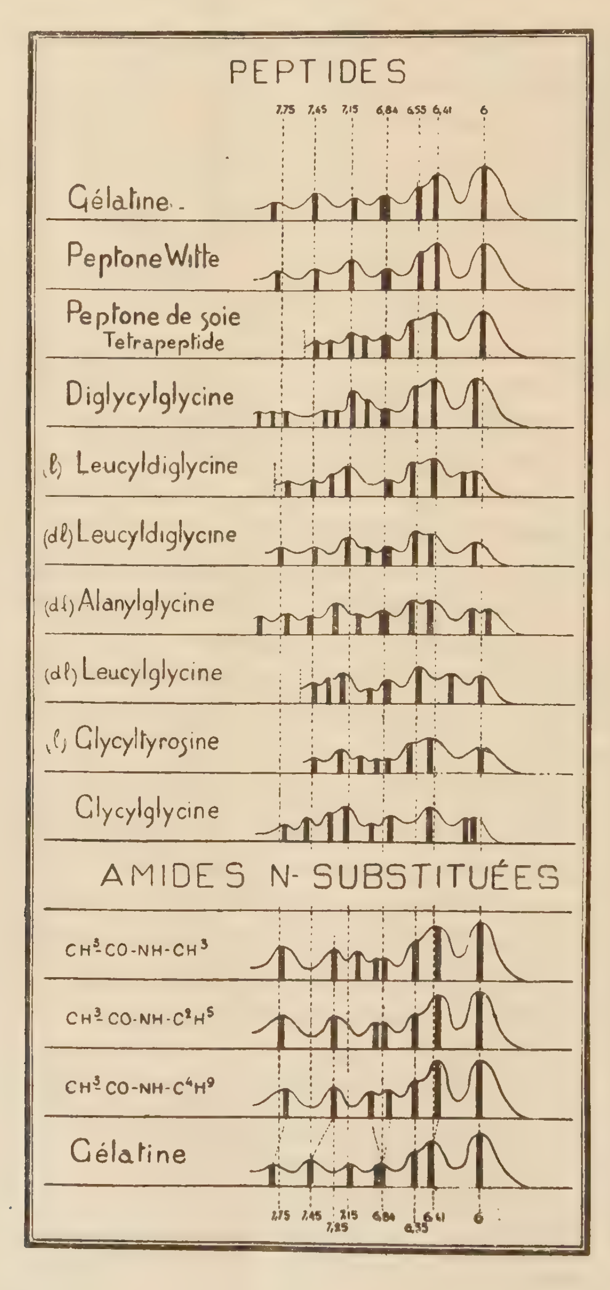
Il faut noter en outre que les modifications du pH sont susceptibles de modifier l'absorption des di- et tripeptides, contrairement à ce qui se passe pour les peptides lourds et les protéines.

Il y a lieu de penser que les différences observées entre les peptides légers et lourds sont dues à la proportion relativement grande dans les premiers de radicaux NH^2 et COOH par rapport aux groupements amides substitués.

(¹) Séance du 15 octobre 1945.

(²) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 58.

Ces radicaux présentent en effet une absorption sélective dans la bande des 5 à 8$^{\mu}$, essentiellement variable comme leur structure avec les conditions expérimentales, en particulier avec le pH.



Dans les peptides lourds au contraire, malgré la présence d'assez nombreux acides aminés à chaîne latérale polaire, la proportion des NH^2 et CO OH reste faible par rapport aux groupements amides substitués, et de ce fait la courbe générale d'absorption n'est pas modifiée.

Cette manière de voir est confirmée par l'étude des amides N-mono substituées dont le spectre, presque identique à celui des protéines les plus complexes, montre bien que la fonction amide est le facteur déterminant du spectre des protides dans la région étudiée. Il convient de noter, comme nous l'avons déjà fait à propos du spectre des protéines qu'on ne trouve pas vers $5^{\mu},80$, la bande que fait prévoir le radical $C = O$ de la liaison peptidique, cette anomalie indiquant pour la molécule amide substituée et la liaison peptidique une structure particulière.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Comportement des corpuscules dans un champ extérieur; application au nucléon.* Note [1] de M. **Robert Murard**.

1. Quand un corpuscule se trouve placé dans un champ extérieur, son hamiltonien prend la forme

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{A},$$

H étant l'hamiltonien du corpuscule libre; **A** est dit *opérateur des actions extérieures*. M. Destouches [2] a montré que l'opérateur **A** doit satisfaire à certaines conditions d'invariance relativement à une rotation d'axes, à une transformation simple de Lorentz, à une symétrie. On peut admettre en outre les propositions suivantes :

1° Le champ extérieur est défini en chaque point et à chaque instant par la donnée de quantités U_0, U_i, U_{ij}, ... se comportant comme les coordonnées de tenseurs d'ordre 0, 1, 2, ...;

2° L'opérateur **A** est fonction linéaire de ces quantités (ceci est vrai tout au moins dans le cas d'un champ extérieur faible), on peut donc écrire

$$\mathbf{A} = \mathbf{\Omega}_0 U_0 + \sum_i \mathbf{\Omega}_i U_i + \sum_{ij} \mathbf{\Omega}_{ij} U_{ij} + \ldots,$$

les quantités $\mathbf{\Omega}_0$, $\mathbf{\Omega}_i$, $\mathbf{\Omega}_{ij}$, ... étant des opérateurs de l'anneau fondamental.

3° Les opérateurs $\mathbf{T}_{ij}$, $\mathbf{T}_i$, $\mathbf{S}_{sy}$ de l'anneau fondamental du corpuscule sont les mêmes qu'en l'absence de champ (dans le cas d'un champ extérieur faible, il suffit d'admettre qu'ils n'en diffèrent que de quantités petites).

Les conditions précédentes suffisent pour déterminer l'opérateur **A**.

On peut appliquer ce qui précède au cas d'un champ électromagnétique, en définissant celui-ci par le quadrivecteur potentiel (Π_x, Π_y, Π_z, V) et le tenseur dérivé.

2. Dans le cas d'un corpuscule de Dirac de spin 1/2, l'opérateur des actions extérieures est la somme de deux termes $\mathbf{A}_1$ et $\mathbf{A}_2$:

$$\mathbf{A}_1 = \mathcal{C}(\mathbf{\Pi}_x \alpha_1 + \mathbf{\Pi}_y \alpha_2 + \mathbf{\Pi}_z \alpha_3 + V), \qquad \mathbf{A}_2 = \varpi\left(\vec{H} \cdot \vec{\mathfrak{M}} - \vec{h} \cdot \vec{\mathfrak{P}}\right).$$

---

(1) Séance du 17 juillet 1944.

(2) *Principes fondamentaux de Physique théorique*, III, 1942, pp. 726-740.

$\mathbf{A}_1$ est le terme classique de l'équation de Dirac, à condition de définir la charge par la quantité $\mathcal{C}$; le terme $\mathbf{A}_2$ montre la possibilité d'une action secondaire des champs magnétique $\vec{H}$ et électrique $\vec{h}$ sur les moments propres, et par suite d'une anomalie des moments mesurés par rapport à ceux qui résultent du terme $\mathbf{A}_1$. On doit supposer ϖ nul pour l'électron.

3. Dans une Note précédente [2], j'ai montré que le nucléon pouvait être considéré comme un corpuscule de spin $1/2$ et de masse double, les trois composantes τ_x, τ_y, τ_z du spin isotopique constituant avec l'opérateur $\mathbf{I}$ les générateurs de l'anneau dont fait partie l'opérateur de masse; les valeurs $\tau_z = +1$ et $\tau_z = -1$ caractérisent respectivement l'état proton et l'état neutron.

L'opérateur $\mathbf{A}$ résultant de cette théorie a la même forme que dans le cas d'un corpuscule de Dirac de spin $1/2$; les quantités $\mathcal{C}$ et ϖ ne sont plus nécessairement des constantes, mais des opérateurs de l'anneau dont les générateurs sont $\mathbf{I}$, τ_x, τ_y, τ_z.

Si l'on tient compte du principe de conservation du spin isotopique que nous avons énoncé [3], on voit que les opérateurs $\mathcal{C}$ et ϖ commutent avec l'opérateur τ_z et sont par suite de la forme

$$\mathcal{C} = \mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2\tau_z,$$
$$\varpi = \varpi_1 + \varpi_2\tau_z.$$

4. Nous devons définir la charge du nucléon par le coefficient du terme en $\pi_x\alpha_1 + \pi_y\alpha_2 + \pi_z\alpha_3 + V$ dans l'expression de $\mathbf{A}$: à la grandeur physique *charge du nucléon* est donc associé l'opérateur $\mathcal{C}$.

On voit que la charge est liée étroitement au spin isotopique; elle a deux valeurs possibles qui sont les deux valeurs propres de l'opérateur $\mathcal{C}$.

On admettra pour le nucléon

$$\mathcal{C}_1 = \mathcal{C}_2 = \frac{e}{2}.$$

5. Si l'on admet que pour le nucléon les constantes ϖ_1 et ϖ_2 peuvent être différentes de zéro, on constate que l'on peut prévoir des anomalies dans les résultats de mesure des moments magnétique et électrique.

On peut en effet reprendre à l'aide des formules qui précèdent la théorie de la mesure du moment magnétique du nucléon par une expérience de déviation dans un champ magnétique (Stern et Gerlach). On constate qu'à l'approximation non relativiste, tout se passe comme si le nucléon avait un moment magnétique propre égal à

$$\frac{eh}{4\pi M_0 c}(1 + \varpi).$$

On peut alors rendre compte des anomalies expérimentales si l'on pose

$$\varpi_1 = -0{,}58,$$
$$\varpi_2 = 2{,}36.$$

---

[3] *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 577; J.-L. Destouches, *ibid.*, **219**, 1944, p. 575.

La théorie qui précède, basée sur la considération d'actions extérieures plus complexes que les actions classiques, permet de décrire les anomalies observées de façon plus satisfaisante qu'en introduisant une moyenne entre les états proton et neutron.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La définition des acides et des bases.*

Note de M. **Guy Emschwiller**, présentée par M. Paul Langevin.

Il est peu aisé de définir les acides et les bases autrement que par leur propriété fondamentale de jouer un rôle antagoniste dans la génération des sels. Les difficultés proviennent, pour une grande part, de l'existence de deux types d'acides, les oxacides et les hydracides, qui dérivent ou non d'un oxyde acide, et de deux types de bases qui dérivent ou non d'un oxyde basique. La théorie ionique a conduit à considérer que, dans le cas usuel des solutions aqueuses, les acides engendrent des ions hydrogène et les bases des ions hydroxyle; aucun fait ne peut encore être opposé à cette conception. Cependant une autre définition a été proposée par Brönsted (1), selon laquelle est un *acide* toute molécule ou tout ion capable d'émettre des ions hydrogène et une *base* toute molécule ou tout ion capable de fixer les ions hydrogène. Cette théorie ne s'est guère diffusée en France; elle présente *a priori* l'inconvénient d'être en désaccord avec le concept fondamental du rôle antagoniste dans la formation des sels, mais elle conduit de plus à la plus grande confusion, comme nous nous proposons de le montrer.

1. Considérons d'abord, par exemple, le cation alumino-hexahydrine $[Al(H^2O)^6]^{+++}$, que Brönsted définit comme acide parce qu'il est susceptible de produire un ion hydrogène et l'ion alumino-hydroxy-pentahydrine $[Al(OH)(H^2O)^5]^{++}$. Cette réaction implique l'hydratation d'un ion aluminium suivie d'un phénomène d'hydrolyse. Conformément aux connaissances actuelles sur les structures, on peut se représenter qu'il y a interaction du cation aluminium et des dipôles que constituent les molécules d'eau; la forte charge du cation provoque des déformations importantes des molécules d'eau, ce qui se traduit par une probabilité appréciable de libération d'ions hydrogène. Comme en même temps un ion hydroxyle se lie à l'ion aluminium, on peut, en définitive, et en tenant compte des hydrolyses ultérieures, aussi bien considérer le cation alumino-hexahydrine comme triacide, ou l'alumine comme tribasique. Si l'on raisonne de même dans le cas d'anions, qui eux aussi s'hydratent, par exemple de l'anion sulfure, on doit dire que l'ion aquo-sulfure $[S(H^2O)^n]^{-}$ donne naissance à un ion hydroxyle et à l'ion aquo-sulfhydrique $[SH(H^2O)^{n-1}]^{-}$. C'est l'hydrogène du dipôle qui se trouve cette fois fixé par l'ion central. Ici encore il serait équivalent de considérer l'ion aquo-sulfure

(1) Son premier Mémoire date de 1923 (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **42**, p. 718), le dernier de 1934 (*Zeits. phys. Chem.*, A, **169**, p. 379).

comme dibasique, ou l'hydrogène sulfuré comme diacide. Mais il faut parler toujours le même langage et, si l'ion alumino-hydrine est acide parce qu'il produit des ions hydrogène, l'ion aquo-sulfure est basique parce qu'il libère des ions hydroxyle; ou, si l'ion sulfure est basique parce qu'il fixe des ions hydrogène, l'ion aluminium est acide parce qu'il fixe des ions hydroxyle.

2. Prenons maintenant l'exemple d'une solution aqueuse de gaz ammoniac; Brönsted attribue sa basicité à la fixation par les molécules NH^3 d'ions hydrogène issus de la dissociation ionique de l'eau. La théorie classique implique une réaction préalable d'addition de molécules NH^3 et H^2O (due à des actions de dipôles) et l'ionisation ultérieure du composé formé. Nous pensons qu'en réalité les deux mécanismes se superposent, mais que, dans l'eau pure, le second est prédominant. Il en va de même pour l'acidité d'une solution aqueuse de gaz sulfureux où la réaction prédominante doit être encore celle d'addition suivie d'une ionisation. Mais, si l'on étend le raisonnement de Brönsted du cas de l'ammoniac à celui de l'anhydride sulfureux, il faut dire en toute logique que l'acidité est due à la fixation directe par SO^2 des ions hydroxyle issus de la dissociation ionique de l'eau. On ne saurait admettre qu'on puisse, suivant les besoins, préférer tantôt un mécanisme, tantôt un autre.

3. Brönsted regarde l'eau elle-même tout à la fois comme un acide parce qu'elle produit des ions hydrogène, et comme une *base* parce qu'elle en fixe. En réalité l'ionisation de l'eau peut être attribuée aux interactions de ses dipôles; les ions hydrogène et hydroxyle, produits ainsi simultanément, sont hydratés comme tous les ions en solution aqueuse; Brönsted ne fait autre chose, somme toute, que d'attribuer le caractère *basique* de l'eau à l'hydratation des ions hydrogène. Mais le phénomène de solvatation des ions est général et l'on en arrive ainsi à dire que tout solvant acide, parce qu'il libère des ions hydrogène, doit *ipso facto* être considéré comme *basique*, puisque les ions hydrogène produits sont solvatés.

4. La théorie de Brönsted entend faire jouer le même rôle aux ions et aux molécules *acides* ou aux ions et aux molécules *basiques*, alors que les mécanismes de réaction sont différents. En vérité tous les phénomènes que Brönsted a interprétés par des transferts directs d'ions hydrogène s'expliquent par des interactions ions-dipôles ou dipôles-dipôles. Il va de soi qu'on ne saurait, en l'absence d'eau, invoquer des phénomènes d'hydrolyse, mais il se produit dans les autres solvants des phénomènes analogues de solvolyse, dans lesquels le rôle que joue l'ion hydroxyle dans le cas des solutions aqueuses est tenu par d'autres anions.

5. On a fait valoir que la définition de Brönsted facilitait l'étude mathématique des phénomènes en permettant d'établir un type unique de formules pour les solutions aqueuses acides ou basiques ([2]). Un tel argument ne résiste

([3]) Voir en particulier H. Jörgensen, *Théorie, mesure et applications du* pH, traduit par J. Guéron, Paris, 1938, p. 116.

guère à l'examen. En effet une des équations qui permettent de résoudre les problèmes correspond à la condition d'électroneutralité de la solution; il est évident qu'ions et molécules *acides* ou *basiques* ne sauraient jouer le même rôle, puisque la concentration des uns figure dans cette équation et pas celle des autres. Aussi bien est-il aisé de démontrer que ce n'est que par des approximations, pas toujours légitimes, qu'on peut aboutir à un ensemble unique de formules.

Au total il ne nous paraît pas douteux qu'il faille s'en tenir aux fondements classsiques des notions d'acide et de base.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse dilatométrique et thermique du palladium hydrogéné*. Note de Mme et M. **André Michel**, présentée par M. Albert Portevin.

On sait que le palladium voit ses distances interatomiques et ses propriétés modifiées par insertion d'hydrogène dans son réseau cristallin. Cet hydrogène, qu'il soit engagé dans l'une ou l'autre des phases α et β, est faiblement lié au réseau; il peut s'en évader par dégazage à froid, et ceci sans qu'aucune modification survienne dans la répartition spatiale des atomes métalliques [1].

Dans cette Note nous voulons montrer que les techniques de l'analyse thermodilatométrique et thermique différentielle ont permis non seulement de confirmer les résultats déjà obtenus par les diagrammes de rayons X, mais encore de saisir l'évolution du réseau au moment même où l'hydrogène s'insère, et inversement de suivre le retour à l'état normal d'un réseau devenu instable par extraction d'hydrogène. Ces essais n'ont pu aboutir à des résultats corrects qu'en opérant en atmosphère d'hydrogène ou de gaz inerte parfaitement pur.

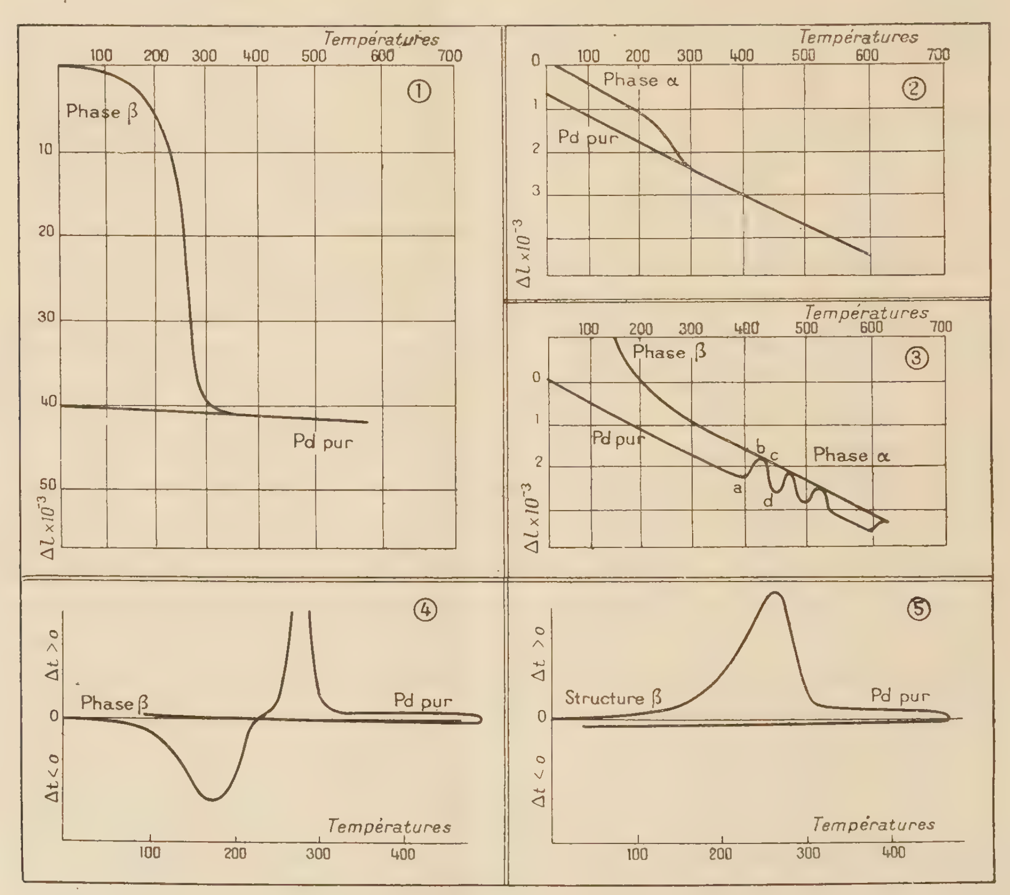
La figure 1 reproduit la courbe dilatométrique, dans l'azote, d'un bâtonnet de palladium hydrogéné (phase β). Dès 100°, la transformation de la phase β en palladium pur s'amorce, puis se fait plus rapide quand la température croît. Elle est terminée vers 300°. La contraction mesurée, de 40×10^{-3}, est en excellent accord avec le résultat du calcul (39×10^{-3}) basé sur la variation de paramètre (4,04 à 3,882 Å).

La figure 2 montre la courbe dilatométrique, dans l'azote, du même échantillon de palladium chargé d'hydrogène en phase α. Des phénomènes analogues apparaissent : on note seulement un relèvement jusqu'à 200° du début de la transformation. Il y a également accord entre le résultat de dilatométrie (contraction de $0,75 \times 10^{-3}$) et le résultat de calcul ($0,77 \times 10^{-3}$) effectué à partir des paramètres (3,885 et 3,882 Å).

---

(1) G. Chaudron, A. Portevin et L. Moreau, *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 235; A. Michel, *Bull. Ass. Tech. Fond.*, **13**, 1938, p. 302; A. Michel et Mlle Gallissot, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 434; G. Chaudron, J. Bénard et A. Michel, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 913; A. Michel, J. Bénard et G. Chaudron, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5e série, **12**, 1945, p. 337.

La figure 3 met en évidence la formation même des phases α et β. En (a), à 420°, le courant d'azote est remplacé par de l'hydrogène : en un temps de l'ordre de la minute se forme la phase $\alpha(a, b)$; puis la phase α se dilate. En (c) l'azote est substitué à l'hydrogène : une contraction (c, d) marque le passage de la phase α au palladium pur. La même opération peut être répétée plusieurs fois; l'ampleur des anomalies va en s'amoindrissant quand la température s'élève, ce qui traduit l'appauvrissement progressif de la phase α. Par refroidissement dans l'hydrogène, on observe, à partir de 300°, la formation de la phase β.



L'analyse thermique différentielle, effectuée dans l'azote sur un échantillon constitué par la phase β (*fig.* 4), nous montre dès la température ordinaire une absorption de chaleur, due au départ de l'hydrogène; puis une importante anomalie exothermique, qui se produit vers 300°, due à la contraction du réseau. Si l'on effectue la même expérience sur un échantillon préalablement dégazé, on n'observe (*fig.* 5) seulement l'effet thermique dû à la contraction du réseau.

Ces expériences se trouvent donc être en parfait accord avec les faits précédemment observés : elles ont permis de mettre en évidence, chose assez rare, un effet thermique important dû à une variation d'énergie réticulaire.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les limites d'inflammabilité des mélanges d'éther méthylique et d'oxygène; influence de l'état de la paroi.* Note [1] de MM. **Guy Pannetier** et **Paul Laffitte**.

Nous avons déterminé, sous la pression atmosphérique, les limites d'inflammabilité des mélanges d'oxyde de méthyle et d'oxygène. Seule la limite supérieure a déjà été étudiée [2]. Cependant la valeur donnée (située entre 42 et 49 %) non seulement est peu précise, mais provient de conditions expérimentales discutables.

L'oxyde de méthyle, préparé par déshydratation du méthanol, était après purification conservé à l'état liquide. Le mélange gazeux utilisé pour les mesures était envoyé dans un gazomètre en verre permettant son agitation à l'aide d'un dispositif convenable [3] pour assurer une homogénéisation parfaite. Les limites ont été déterminées dans des tubes de 60^{cm} de longueur où l'inflammation était produite par une étincelle électrique jaillissant, dans des conditions toujours identiques, entre deux électrodes de tungstène disposées à une des extrémités du tube.

Limite inférieure. — Indépendamment des facteurs habituels (diamètre du tube, sens de la propagation etc.) nous avons observé une importante influence de l'état de la paroi (d'autant plus marquée que le diamètre est plus faible). On trouve ainsi deux limites inférieures L_1 et L_2. Au-dessous de la plus faible, L_1, les mélanges ne s'enflamment jamais. Au-dessus de L_2 la flamme se propage toujours sur toute la longueur du tube dès que jaillit l'étincelle. Entre L_1 et L_2 la première étincelle n'enflamme pas le mélange, même si on la fait jaillir pendant plusieurs secondes. Mais si l'on fait alors dans le tube un vide compris entre 10^{-2} et 10^{-3} mm (mais non au delà par pompage trop prolongé) et qu'on réintroduise un mélange identique au précédent, celui-ci s'enflamme dès que jaillit l'étincelle. Si après une première expérience négative, entre L_1 et L_2, on laisse le tube en relation avec la trompe à vapeur de mercure pendant au moins 30 minutes, l'essai ultérieur est également négatif. Il en est de même si, immédiatement après la première expérience, on chauffe le tube entre 200 et 300° tout en ne faisant le vide que pendant 15 minutes avant une nouvelle expérience. D'autre part, lorsqu'on fait le vide dans le tube après une expérience négative (toujours pour un mélange compris entre L_1 et L_2), on observe au début et au voisinage des électrodes un léger nuage de vapeur d'eau bientôt dissipé. Aussi avons-nous attribué les phénomènes précédents à de faibles quantités de vapeur d'eau adsorbée par les parois du tube et

---

(1) Séance du 29 octobre 1945.

(2) E. von Meyer, *J. prakt. Chem.*, 10, 1874, p. 273.

(3) G. Pannetier, *Chim. et Ind.*, 53, 1945, p. 319.

provenant d'une oxydation partielle de l'éther dans la région où jaillit l'étincelle. Cette hypothèse a été vérifiée directement par l'expérience suivante. Après avoir fait dans le tube un vide de 10^{-4} mm pendant 1 heure, on le remplit d'un mélange de concentration comprise entre L_1 et L_2; puis on introduit quelques gouttes d'eau dans le fond du tube. Le vide est alors réalisé jusqu'à évaporation totale de cette eau liquide. En introduisant à nouveau le mélange de concentration comprise entre L_1 et L_2, celui-ci s'enflamme dès que jaillit l'étincelle, exactement comme lorsque l'on a fait au préalable une expérience négative suivie d'un vide de 10^{-2} à 10^{-3} mm. Le tableau suivant résume les résultats numériques [% de $(CH^3)O^2$] à la température de 26°.

Diamètre du tube (mm).	Propagation ascendante		Propagation descendante	
	L_1.	L_2.	L_1.	L_2.
10	4,56	5,33	4,24	4,99
15	4,40	4,95	4,12	4,63
20	4,19	4,57	4,00	4,39
25	3,94	4,17	3,90	4,12

On voit que les limites sont plus élevées en propagation ascendante qu'en propagation descendante, fait tout à fait exceptionnel qui n'a été signalé qu'avec l'éther éthylique [4].

Les résultats précédents ne sont parfaitement reproductibles que si l'on effectue les expériences toutes les 35 à 50 minutes. Si, par exemple, on reprend les essais avec un tube qui n'a pas servi depuis quelques jours, la première flamme obtenue correspond à une limite L_3, supérieure à L_2, même si l'on a débuté avec une concentration inférieure à L_1. Après cette première expérience on peut enflammer des mélanges qui étaient préalablement ininflammables. Mais L_3 est assez difficile à déterminer avec précision. Il semble que le nombre d'essais négatifs, précédant immédiatement une expérience suivie d'inflammation, influe sur sa valeur. Et il faudrait, entre deux essais, laisser reposer le tube au moins une semaine pour obtenir une valeur à peu près exacte de L_3.

Limite supérieure. — Là encore l'état de la paroi dû à des inflammations préalables a une influence notable sur les résultats observés. Si le tube servant aux mesures n'a pas été utilisé depuis au moins 24 heures, on trouve une valeur L'_1 de la limite supérieure nettement inférieure à la limite L'_2 obtenue lorsqu'on a déjà réalisé une ou deux inflammations dans le tube. Les résultats obtenus à la température de 24° sont résumés par le tableau suivant :

(4) A. G. White, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1922, p. 1244.

Diamètre du tube (mm).	Propagation ascendante		Propagation descendante	
	L'_1.	L'_2.	L'_1.	L'_2.
10	55,0	58,2	–	57,6
15	58,7	61,0	58,0	60,2
20	59,7	61,3	59,0	60,5
25	60,3	61,4	–	60,7

Dans la détermination de L'_1 la première flamme que l'on observe en abaissant progressivement la concentration du mélange en éther (et qui correspond à une teneur plus élevée en oxygène que celle des mélanges que l'on parviendra à enflammer ultérieurement) est très rapide et très violente et peut même provoquer le bris du tube.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'ordre dans une solution solide métallique par le diagramme de diffusion des rayons* X. Note de MM. **André Guinier** et **R. Griffoul**, présentée par M. Charles Mauguin.

Un réseau géométriquement parfait, aux nœuds duquel alternent des atomes de deux sortes, de façon plus ou moins irrégulière, n'a pas une périodicité parfaite. Il en résulte qu'un tel cristal diffuse les rayons X en dehors des directions de réflexion sélective (réflexion de Bragg). Nous allons montrer comment, de l'étude expérimentale de ces diffusions, on peut tirer des renseignements sur le mode de répartition des atomes dans la maille, c'est-à-dire le degré d'ordre de l'alliage.

Prenons l'exemple schématique d'un réseau à une dimension garni d'atomes A et B en nombre égal. Le réseau est ordonné lorsque la succession des atomes est AB, AB, ... Le degré d'ordre à petite distance peut être défini par la probabilité σ pour un atome d'avoir un voisin de même nature [1]. $\sigma = 0$ pour le réseau ordonné, et $\sigma = 1/2$ pour le réseau parfaitement désordonné. On peut calculer le diagramme de diffraction en fonction du paramètre σ. Pour $\sigma = 0$, on a la succession des raies normales et des raies de surstructure, et aucun fond continu de diffusion. Quand l'ordre n'est pas parfait, σ est différent de zéro mais reste petit; chaque raie de surstructure est remplacée par une zone de diffusion d'intensité de plus en plus faible et de plus en plus large à mesure que le désordre s'accroît. Quand $\sigma = 1/2$, le désordre est complet et il existe un fond continu. On retrouve, dans ce cas particulier, pour le fond continu la valeur que Laue avait indiquée dans son calcul général de la diffusion pour une solution solide parfaitement désordonnée [2] : la diffusion est analogue

(1) Nix et Shockley, *Review of Modern Physics*, 10, 1, janv. 1938.
(2) Laue, *Ann. der Phys.*, 56, 1918, p. 497.

à celle d'un gaz, c'est-à-dire qu'elle présente un maximum d'intensité au centre du diagramme. Donc de la courbe de variation de la diffusion, que l'on peut trouver expérimentalement, on peut déduire une valeur du degré d'ordre σ.

Dans la présente Note nous décrirons seulement les diagrammes faits dans le but d'appliquer cette méthode et les premiers résultats qualitatifs qu'on en tire.

1. *Alliage or-argent équiatomique* Au-Ag. — Cette solution solide ne présente pas de surstructure : on admettait donc qu'elle était parfaitement désordonnée. Si cela était, comme nous venons de le rappeler, la diffusion serait maximum vers les petits angles. Nous avons fait le diagramme de diffusion d'un échantillon microcristallin avec le rayonnement monochromatisé Cu $K\alpha$. Quelques heures de pose font apparaître un très faible anneau diffus à la place de la raie 100, c'est-à-dire à la place d'une raie possible de surstructure. Les atomes d'argent et d'or ont donc, même dans cet alliage, un ordre partiel : un atome tend à s'entourer d'atomes de l'autre sorte.

2. *Alliage or-cuivre* Au-Cu. — Il se présente à l'état désordonné audessus de 388°, et ordonné au-dessous.

Un échantillon monocristallin, trempé à partir d'une température supérieure à 400°, donne un diagramme de diffusion avec un anneau à la place de la raie 100. Mais on peut s'imaginer que l'alliage a pu s'ordonner au cours de la trempe insuffisamment rapide, pour conserver intact l'état du métal à haute température. Aussi avons-nous dû faire des diagrammes de diffusion à haute température, ce qui présente de nombreuses difficultés expérimentales (nécessité d'avoir un très bon vide ou une atmosphère d'hydrogène). Les diagrammes de diffraction présentent encore un anneau : celui-ci est plus intense à 400°, c'est-à-dire juste au-dessus de la température critique, qu'à 550°. Ceci est une vérification directe de la théorie de Bethe; l'ordre à petite distance existe même dans l'alliage désordonné, et le degré d'ordre décroît quand la température s'élève.

Sur des échantillons trempés et soumis à des revenus progressifs, nous avons suivi la formation des raies de surstructure (notamment les raies 100 et 110). L'anneau primitif se renforce pour devenir la raie 100. Le maximum de diffusion aux environs de la raie 110 n'apparaît pas aux premiers stades de la transformation vers l'ordre. Quand il se manifeste, il est dédoublé, les deux composantes deviennent progressivement plus intenses et plus rapprochées et se fondent en la raie unique 110. Nous n'avons pas encore interprété ce phénomène; il laisse supposer que le mécanisme de la formation de la surstructure est plus complexe qu'on ne pouvait l'imaginer.

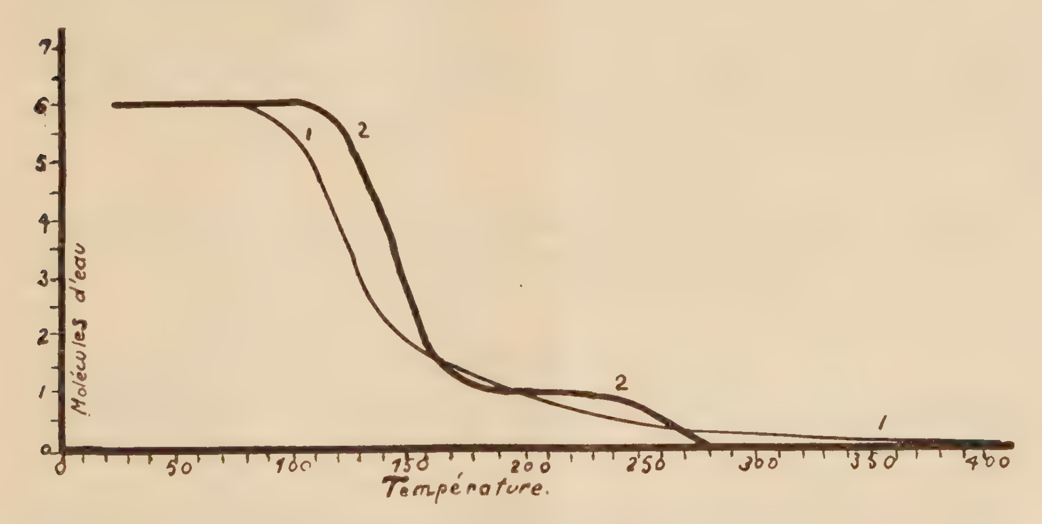
3. Nous avons aussi étudié les diagrammes de diffusion d'un monocristal de l'alliage $Au\text{-}Cu^3$ trempé et revenu, c'est-à-dire en état d'ordre

partiel. On y trouve, comme les résultats précédents permettaient de le prévoir, des zones de diffusion à la place des taches de surstructure. Mais il en est d'autres qui entourent les taches de diffraction *normales* du réseau désordonné. Celles-ci, d'après les calculs, ne peuvent pas être produites par un arrangement particulier d'atomes aux nœuds d'un réseau cubique parfait. On doit supposer qu'en même temps que l'alliage s'ordonne, le réseau cristallin subit des déformations.

Nous poursuivons l'étude de ces différents diagrammes pour en tirer des conclusions quantitatives sur l'état réel du réseau.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la déshydratation du séléniate double de nickel et de potassium.* Note (1) de Mme **Nathalie Demassieux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Après avoir étudié la déshydratation de quelques sulfates des métaux de la série magnésienne (Cu, Ni, Co, Mg, Fe, Mn, Zn, Cd) et de potassium (2), nous avons étendu nos recherches aux séléniates correspondants.



Deshydratation à température croissante. Vitesse de croissance de la température : 30 degrés par heure.
1 ———— $SeO^4Ni, 6H^2O$. 2 ———— $(SeO^4)^2NiK^2, 6H^2O$.

Le séléniate de nickel $SeO^4Ni, 6H^2O$ a été préparé par la méthode indiquée par V. Hauer (3). Ce sel est stable à la température ordinaire. A 100° il perd 22,37 % d'eau d'après Marignac (4).

(1) Séance du 30 avril 1945.

(2) Mme N. Demassieux et B. Tedoroff, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 457; 206, 1938, p. 1649; 208, 1939, pp. 1223 et 1581; *Ann. Chim.*, 11e série 16, 1941, p. 128.

(3) *J. prakt. Chem.*, 80, 1860, p. 217.

(4) *Ann. des Mines*, 5e série, 9, 1856, p. 28.

Chauffé à température régulièrement croissante, le séléniate de nickel commence à se déshydrater lentement vers 85°. Entre 100° et 145° la perte d'eau est très rapide. A partir de 145° l'eau s'élimine très lentement; vers 400° apparaît le sel anhydre, sans qu'on ait observé la formation d'un palier correspondant à un hydrate.

Le séléniate de nickel et de potassium, $(SeO^4)^2K^2Ni, 6H^2O$, a été préparé par évaporation du mélange de deux séléniates correspondants ([3]). Ce sel perd de l'eau dès 105°. Entre 120° et 155° la déshydratation est très rapide. Vers 155° un changement de direction de la courbe accuse un palier incliné et indique l'existence d'un hydrate probablement à $2H^2O$, entre 160° et 240°. Le sel est complètement déshydraté à 270° et chauffé jusqu'à 400° ne se décompose pas.

Les effets de la déshydratation du séléniate de nickel $SeO^4Ni, 6H^2O$ sont différents de ceux du sulfate correspondant : le séléniate perd ses $6H^2O$ sans qu'on décèle la formation d'un hydrate nettement défini, tandis que le sulfate se décompose en donnant des hydrates à $4H^2O$ et à $1H^2O$.

Le séléniate de nickel et de potassium, $(SeO^4)^2K^2Ni, 6H^2O$, chauffé, donne un hydrate à $2H^2O$, stable entre 160° et 240°. Le sulfate correspondant se décompose par la chaleur en perdant à la fois ses $6H^2O$, ce qui le met à part des autres sulfates de la série magnésienne. Les diagrammes Debye et Scherrer de $(SeO^4)^2K^2Ni, 6H^2O$ et de de $(SO^4)^2K^2Ni, 6H^2O$ montrent l'isomorphisme de ces deux composés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation du carbure de bore en phase gazeuse.* Note de MM. **M. Formstecher** et **E. Ryskevic**, présentée par M. Louis Hackspill.

Jusqu'à présent la préparation du carbure de bore a été étudiée surtout en phase solide. On l'a obtenu principalement soit par réduction de l'anhydride borique par le carbone ou par des composés organiques, soit par réaction directe du carbone sur le bore ([1]).

Nous nous sommes proposé d'examiner la possibilité d'obtenir du carbure de bore en opérant en phase gazeuse, par la réduction d'un halogénure de bore à l'état de vapeur en présence d'un gaz contenant du carbone.

En faisant passer sur un filament de molybdène ou de tungstène maintenu à incandescence un mélange d'hydrogène et de vapeur de trichlorure de bore, on obtient un dépôt de bore pur sur le filament ([2]). Nous avons remplacé le chlorure de bore par le mélange gazeux chlorure de bore-oxyde de carbone, qui résulte de la chloruration d'un mélange d'anhydride

---

([1]) Moissan, *Comptes rendus*, 118, 1899, p. 556.

([2]) Warth, *Chem. Abstr.*, 17, 1923, p. 3116.

borique et de noir de fumée en excès, vers 600°C., selon l'équation

$$B^2O^3 + 3C + 3Cl^2 \rightarrow 2BCl^3 + 3CO.$$

L'excès de carbone sert à faciliter la chloruration à basse température et à prévenir la formation de phosgène. Si l'on opère lentement, les gaz résultant de la réaction ne contiennent que des traces de chlore libre, que l'on élimine par passage sur une couche de cuivre finement divisé.

Au contact de ce mélange gazeux avec le filament incandescent, en présence d'un excès d'hydrogène, il se produit :

a. de l'acide chlorhydrique dans les gaz résiduels;

b. un dépôt blanc sur la paroi du tube de quartz servant de chambre de réaction, dépôt identifié comme étant de l'acide borique par la coloration verte qu'il donne à la flamme d'un mélange d'alcool méthylique et d'acide sulfurique, et par la réaction du papier au curcuma en milieu chlorhydrique;

c. un dépôt noir, très dur, rayant le carborundum, cristallisé, ayant la densité $2{,}54 \pm 0{,}01$, sur le filament de molybdène. L'analyse chimique a donné 81,05 % de bore et 18,55 % de carbone. Il s'agit donc de carbure de bore.

La détermination de la teneur en bore a été faite par dosage volumétrique, après attaque au creuset de platine par un mélange de 95 % de carbonates de soude et de potasse en quantités équivalentes et 5 % de peroxyde de sodium. Pour la détermination du carbone, nous avons mélangé le carbure de bore avec six fois son poids d'un mélange de proportions égales d'oxyde de plomb et de plomb métallique, et nous avons opéré comme pour l'analyse élémentaire des composés organiques, par combustion dans un courant d'oxygène vers 1200°C. et absorption du gaz carbonique dans des appareils à lessive de potasse.

Pour expliquer la formation de carbure de bore, on peut admettre que deux réactions ont lieu simultanément : il y a réduction du trichlorure de bore par l'hydrogène, avec formation d'acide chlorhydrique et de bore libre, mais, à la température élevée du filament, le bore agit immédiatement comme réducteur vis-à-vis de l'oxyde de carbone [3] :

$$\text{(I)} \qquad 2BCl^3 + 3CO + 3H^2 \rightarrow 2B + 3CO + 6HCl,$$

$$\text{(II)} \qquad 14B + 3CO \rightarrow B^2O^3 + 3B^4C \quad (^4).$$

On voit qu'il suffit théoriquement de peu d'oxyde de carbone pour oxyder tout le bore.

(3) MOISSAN, *Comptes rendus*, **114**, 1892, p. 620.

(4) Formule du carbure de bore d'après Ridgway (*Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **66**, 1934, p. 117).

En résumé nous avons obtenu du carbure de bore en phase gazeuse, par réduction par l'hydrogène d'un mélange de vapeur de chlorure de bore et d'oxyde de carbone.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation des hydroxy-3-pipéridines substituées à l'azote.* Note ([1]) de MM. **Raymond Paul** et **Serge Tchelitcheff**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous ([2]) a montré qu'en traitant par un hydroxyde alcalin le produit d'addition d'une molécule d'époxy-1.2 chloro-5 pentane à une molécule de monoéthylamine ou d'aniline, on obtenait avec un bon rendement l'éthyl-1 hydroxy-3 pipéridine ou la phényl-1 hydroxy-3 pipéridine. Sans aucun doute, ces composés proviennent de la cyclisation des aminoalcools halogénés

$$Cl—CH^2—CH^2—CH^2—CH\,OH—CH^2—NH—R$$

formés dans un premier temps.

Nous avons constaté qu'on parvenait au même résultat, et d'une façon beaucoup plus avantageuse, en faisant agir exactement deux molécules d'acide bromhydrique sur une molécule de monoalcoyl- ou de monoaryl-tétrahydrofurfurylamine, de façon à ouvrir l'hétérocycle

$$\underbrace{CH^2—CH^2—CH^2—CH}_{O}—CH^2—NH—R + 2\,BrH$$
$$\rightarrow\ Br—CH^2—CH^2—CH^2—CH\,OH—CH^2—NH—R.BrH.$$

En soumettant le produit de la réaction à l'action de la chaleur, puis à celle d'un agent alcalin, on obtient sans difficulté l'alcoyl- ou l'aryl-1 hydroxy-3 pipéridine correspondante :

$$\text{(1)}\qquad Br\,CH^2—CH^2—CH^2—CH\,OH—CH^2—NH—R.BrH + 2\,HO\,Na$$
$$\rightarrow\ 2\,BrNa + 2\,H^2O + \underbrace{CH^2—CH^2—CH^2—CH\,OH—CH^2—N}—R.$$

Les tétrahydrofurfurylamines qui nous ont servi de matières premières ont déjà été signalées dans la littérature ([3]); mais nous n'avons trouvé aucune indication relative à leur mode de préparation, et leurs constantes physiques ne nous paraissent pas avoir été déterminées jusqu'ici.

Nous les avons obtenues soit par chauffage durant une dizaine d'heures à 110° d'un mélange de chlorure de tétrahydrofurfuryle avec un fort excès d'amine primaire, soit beaucoup plus simplement en hydrogénant sous 100^{atm}, et vers 100°, en présence de nickel Raney, un mélange équi-

---

([1]) Séance du 29 octobre 1945.

([2]) R. Paul, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 412.

([3]) Wingfoot Coysoration, *U. S. P.*, 2070524 et 2173711.

moléculaire de furfural et d'amine primaire en solution alcoolique :

$$(2) \quad \underbrace{CH=CH-CH=C}_{O}-CHO + H^2N-R + 3H^2 \rightarrow H^2O + \underbrace{CH^2-CH^2-CH^2-CH}_{O}-CH^2-NH-R.$$

Dans le tableau ci-dessous, nous avons rassemblé quelques données relatives aux tétrahydrofurfurylamines (II) ainsi préparées :

R.	É.	D_4.	N_D.	Picrate.
CH^3	155-156°	$0{,}928_{21°,5}$	$1{,}4436_{21°,5}$	F 129°
	$40°_{9mm}$			
C^2H^5	170-171°	$0{,}913_{21°}$	$1{,}4430_{21°}$	98°
	$62°_{12mm}$			
C^3H^7	$69°_{10mm}$	–	–	–
C^6H^5	$154°_{9mm}$	$1{,}071_{21°}$	$1{,}5617_{21°}$	117°
$C^6H^5-CH^2$	$151°_{11mm}$	$1{,}024_{21°}$	$1{,}5240_{21°}$	135°
3-Pyridyl.........	$160-161°_{6mm}$	$1{,}172_{23°}$	$1{,}5950_{23°}$	161°

La conversion de ces tétrahydrofurfurylamines en hydroxy-3 pipéridines isomères est très simple. A la solution d'une molécule de tétrahydrofurfurylamine dans 80^{cm^3} d'acide acétique, on fait absorber deux molécules d'acide bromhydrique, et l'on chauffe le mélange obtenu durant 3 heures à 100°. On étend alors d'un peu d'eau et l'on neutralise avec précaution avec de l'ammoniaque.

Dans le cas de la méthyl- et de l'éthyltétrahydrofurfurylamine, il ne se sépare aucune couche insoluble, et l'on retrouve dans la solution les deux molécules d'hydracide mises en œuvre : la cyclisation s'est donc faite instantanément, et il suffit de saturer le liquide avec de la potasse solide pour en séparer la méthyl- ou l'éthyl-1 hydroxy-3 pipéridine, que l'on décante, sèche sur de la potasse fondue, et rectifie.

Dans le cas de la propyl-, de la phényl- et de la benzyl-tétrahydrofurfurylamine, il se précipite au contraire une huile insoluble, dense, que nous considérons comme l'aminoalcool bromé. On ne retrouve en effet dans le liquide surnageant que la moitié de l'hydracide introduit. L'huile insoluble, décantée, s'échauffe spontanément, et se transforme rapidement dans le cas des dérivés propylé et benzylé, lentement dans celui du dérivé phénylé, en bromhydrate d'hydroxypipéridine, entièrement soluble dans l'eau, et dont on libère la base par addition de potasse comme précédemment.

Il est nécessaire de maintenir les bases ainsi obtenues pendant quelque temps au contact d'une solution concentrée et chaude de potasse, pour saponifier les petites quantités d'ester acétique qui auraient pu se former.

Les alcoyl- ou aryl-1 hydroxy-3 pipéridines (I) dont les constantes sont rassemblées dans le tableau ci-après, se présentent sous forme de liquides

incolores, peu mobiles, très solubles dans l'eau (du moins pour les premiers termes), en donnant des solutions fortement alcalines.

R.	É.	$D_{4°}$	ND.	Chlorure de l'ester benzoïque.	Picrate.
Méthyl...........	$79°_{15mm}$	$0,9635_{16°}$	$1,4695_{16°}$	F 194°	–
Éthyl............	$93°_{15mm}$	$0,9580_{14°}$	$1,4769_{14°}$	204°	–
Propyl...........	$77°_{15mm}$	$0,971_{15°}$	$1,4589_{15°}$	176°	–
Phényl...........	$145–146°_{2mm,3}$	$1,092_{21°}$	$1,5756_{21°}$	huileux	F 141°
Benzyl...........	$155–156°_{12mm}$	$1,056_{16°}$	$1,5402_{16°}$	»	–

Les constantes de l'éthyl et de la phényl-1 hydroxy-3 pipéridine ainsi préparées, sont identiques à celles des mêmes produits que l'un de nous avait déjà obtenus à partir de l'époxy-1.2 chloro-5 pentane.

Tous nos essais en vue d'obtenir par ce même procédé l'hydroxy-3 pipéridine à partir de la tétrahydrofurfurylamine (ou de son dérivé acétylé, $É_{12mm}$ 145°) ont été sans succès jusqu'ici.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Arsénicaux et antimoniés furyliques-α. Procédés de fixation de l'arsenic et de l'antimoine au carbone.* Note [1] de M. **André Étienne**, présentée par M. Marcel Delépine.

Parmi les méthodes de préparation des arsénicaux aromatiques, on doit en retenir principalement trois : la méthode de Bart, qui utilise les sels de diazo d'amines aromatiques, la double décomposition des mercuriens avec le chlorure d'arsenic et la réaction des dérivés halogénés avec le chlorure d'arsenic en présence de sodium.

En série furanique, l'impossibilité obtenir des sels de diazonium à partir des rares aminofurans décrits élimine la possibilité d'arriver aux arsénicaux par la méthode de Bart. Par contre l'emploi des mercuriens du furan s'est révélé digne d'intérêt, car il a permis de préparer des arsines tertiaires et des chlorures d'arsines primaire et secondaire [2][3]. C'est par ce procédé que W. C. Lowe et C. S. Hamilton [2], en faisant réagir le chloromercuri-αfuran et le chlorure d'arsenic, ont obtenu la trifuryl-αarsine, la difuryl-αchlorarsine et la furyl-αdichlorarsine de formules respectives R^3As, R^2AsCl, $RAsCl^2$, où R représente le radical uryle-α —C^4H^3O (α).

D'après ces auteurs la principale difficulté de cette préparation consistait surtout dans la séparation des corps obtenus, peu stables à la chaleur et décomposables par le chlorure d'arsenic. Plusieurs rectifications sous un grand vide (0,1 à 1mm) dans un appareil à colonne réchauffée avaient

(1) Séance du 1er octobre 1945.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1081; *ibid.*, p. 2314.

(3) W. W. Beck et C. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 620.

été jugées nécessaires pour obtenir une certaine quantité des trois arsines. J'ai constaté qu'effectivement la distillation sous un grand vide présentait des avantages incontestables. Il est possible toutefois d'opérer sans inconvénients avec un vide moins poussé (trompe à eau), à condition de conduire l'opération très rapidement. En effet, si l'on distille lentement on va à l'encontre du but cherché, car le chauffage prolongé de la furyl-αdichlorarsine et de la difuryl-αchlorarsine provoque leur déchloration, respectivement en difuryl-αchlorarsine et en trifuryl-αarsine avec mise en liberté de chlorure d'arsenic. Inversement le chauffage des arsines avec le chlorure d'arsenic produit, non pas une décomposition comme le croyaient les auteurs précédents, mais une réaction très régulière consistant en une rétrogradation avec passage aux chlorures d'arsines secondaire et primaire. Cette dernière opération, effectuée sur la trifuryl-αarsine, peut ainsi permettre d'obtenir facilement les chlorarsines primaires et secondaires comme dans le cas des arsines aromatiques et aliphatiques.

Ayant obtenu la trifuryl-αarsine (I) à partir de dérivés halogénés du furan, récemment accessibles, on peut envisager de la façon suivante une méthode nouvelle de synthèse des arsénicaux furyliques-α.

Le bromure de furyl-αmagnésium, que j'ai préparé à partir du magnésium activé, soit par l'iode suivant la technique de H. Gilman et R. H. Kirby ([4]), soit par l'iodure de méthyle, donne avec le trichlorure d'arsenic uniquement la trifuryl-αarsine, F (tube) 31-32° [F Litt. 35° ([1])], É_{12} 158-159° :

$$3\,\mathrm{RMgBr} + \mathrm{Cl^3As} \rightarrow \mathrm{R_3As} + \frac{3}{2}\mathrm{Cl^2Mg} + \frac{3}{2}\mathrm{Br^2Mg}.$$

Il en est de même de la condensation du furan chloré ou bromé en α avec le chlorure d'arsenic en présence de sodium :

$$3\,\mathrm{RX} + \mathrm{Cl^3As} + 6\,\mathrm{Na} \rightarrow \mathrm{R^3As} + 3\,\mathrm{ClNa} + 3\,\mathrm{XNa}.$$

La rétrogradation de la trifuryl-αarsine en un mélange de difuryl-αchlorarsine et de furyl-αdichlorarsine se fait par chauffage vers 160° avec un excès de chlorure d'arsenic. Après quatre rectifications rapides dans le vide, on arrive à séparer avec de bons rendements la furyl-αdichlorarsine (III), É_{18} 102-103°, n_D^{20} 1,6134, d_4^{20} 1,817 (litt. (1) É_1 environ 80°, d_4^{25} 1,930) et la difuryl-αchlorarsine (II), É_{18} 152-154°, n_D^{20} 1,6153, d_4^{20} 1,598 (litt. (1) É environ 120°, d_4^{25} 1,717).

La rétrogradation avec $\mathrm{Cl^3As}$ et la réaction inverse par chauffage sans $\mathrm{Cl^3As}$ peuvent se représenter par les réactions d'équilibre (1) (2) (3) (4) [(4) étant la somme de (1) et (2) et de (2) et (3)] pour lesquelles la loi

([4]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 54, 1935, p. 577.

du déplacement d'équilibre semble valable :

(1) $R_3As + 2Cl^3As \rightleftharpoons 3RAsCl^2$,

(2) $2R_3As + Cl^3As \rightleftharpoons 3R_2AsCl$,

(3) $R_2AsCl + Cl^3As \rightleftharpoons 2RAsCl_2$,

(4) $R_3As + Cl^3As \rightleftharpoons RAsCl^2 + R_2AsCl$.

La rétrogradation en chlorarsines se produit également avec la tris-[chloro(α')furyl-α]arsine, $[Cl(\alpha')C^4H^2O\alpha]^3As$, (IV) F 70° (F litt. 63°) obtenue suivant les indications de Lowe et Hamilton [2] à partir du mercurien du chlorofuran. Par contre la tris[bromo(α')furyl-α]arsine, $[Br(\alpha')C^4H^2O\alpha]^3As$, (V), F 105° (F litt. 106°), obtenue comme la précédente par le mercurien, ne donne lieu par chauffage avec le chlorure d'arsenic qu'à la production de résines.

Il semble à priori que les mêmes méthodes pourraient être applicables à la préparation des stibines en remplaçant le trichlorure d'arsenic par le trichlorure d'antimoine. La réaction du chloromercuri-αfuran et du trichlorure d'antimoine ne donne lieu qu'à une résinification complète. Seule la réaction au sodium m'a permis d'obtenir, comme dans le cas de l'arsenic, le produit tertiaire, la trifuryl-αstibine, R_3Sb, (VI), encore inconnue, $É_{17}$ 181-182°, F 46-47°, donnant un dichlorure R_3SbCl^2 (VII), F 172 , par chloruration directe. La rétrogradation de la stibine tertiaire ne donne pas de résultats. Ces faits, ainsi que d'autres, tels que la grande facilité de scission de la trifurylstibine en furan, par l'acide chlorhydrique ou la soude, indiquent une fragilité de la liaison carbone métalloïde bien plus grande dans le cas de C-Sb que dans le cas de C-As.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation des glycols* $(C^6H^5)^2COH—CHOH—R$ *pour les radicaux* R *variant de* C^7 *à* C^{10}. Note de Mme **Irène Elphimoff-Scherbakoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La déshydratation des glycols diarylés tels que $(Ar)^2COH—CHOH—R$ peut conduire à une cétone sans changement de structure (schéma *a*, avec migration de H) ou à un aldéhyde avec transposition [1] (schéma *b*, migration de R) :

$$(Ar)^2{=}CH—CO—R \xleftarrow{a} (Ar)^2{=}COH—CHOH—R \xrightarrow{b} R(Ar^2){\equiv}C—CHO.$$

On sait, grâce aux travaux de M. Tiffeneau et de ses collaborateurs [1], que cette

---

(1) Les nombreux travaux antérieurs ont montré que c'est toujours du côté des deux aryles qu'a lieu l'élimination de l'hydroxyle, grâce à leur capacité affinitaire supérieure à celle du radical aliphatique (M. Tiffeneau et Orekhoff, *Comptes rendus*, **171**, 1920, p. 400; J. Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, **39**, 1926, p. 67; J. Lévy et Lagrave, *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 1032); Lagrave, *Ann. Chim.*, **8**, 1927, pp. 361, 388, 392.

double éventualité peut dépendre, non seulement des conditions expérimentales et du réactif employé, mais aussi de la nature du radical R.

Dans tous les cas déjà étudiés, les auteurs ont toujours constaté la formation sinon exclusive, du moins prédominante, de cétone sans transposition (schéma *a*) ([2]). Il est vrai que la déshydratation a été étudiée par les auteurs uniquement dans le cas des glycols diarylés, dans lesquels la valeur de R n'a pas dépassé C^6, et encore pour ce dernier glycol n'a-t-on recouru qu'à un seul réactif, SO^4H^2 concentré à froid ([3]).

Il nous a semblé utile de reprendre cette étude en recourant d'une part aux glycols dont les radicaux aliphatiques R varient de C^7 à C^{10}, et en modifiant, d'autre part les conditions réactionnelles, dans l'espoir de constater une migration prédominante ou même exclusive du radical R conduisant à un aldéhyde.

Cet espoir était d'autant plus fondé que G. Darzens et A. Lévy ([4]) ont pu montrer que, dans l'hydrolyse des éthers méthyliques des glycols de formule générale $(CH^3)^2{=}COH{-}CH(OCH^3){-}R$ par l'acide formique bouillant, il y a migration exclusive du radical R lorsque celui-ci est un décyle $C^{10}H^{21}$ et au-dessus, alors que, pour $R = C^8H^{17}$, il y a migration simultanée de R et de H et que, pour $R = C^5H^{11}$, c'est la migration de H qui l'emporte exclusivement, donc la formation de l'aldéhyde trialcoylacétique.

Il se trouve que l'expérience n'a pas confirmé nos prévisions. En effet la déshydratation de tous les glycols que nous avons étudiés, effectuée soit par l'acide sulfurique dilué ou l'acide formique à chaud, soit par SO^4H^2 concentré à froid, conduit exclusivement aux cétones (schéma *a*) ([5]).

I. *Préparation des glycols* $(C^6H^5)^2COH{-}CHOH{-}R$. — Ces glycols sont préparés à partir des aldéhydes $R{-}CHO$, qui, par l'intermédiaire de leurs composés bisulfitiques, sont transformés en cyanhydrines $R{-}CHOH{-}CN$, lesquelles, traitées par HCl gazeux en présence d'alcool absolu, donnent les hydroxy-esters $R{-}CHOH{-}COOC^2H^5$. Ces derniers, traités par quatre molécules de bromure de phénylmagnésium, conduisent aux glycols $R{-}CHOH{-}COH{=}(C^6H^5)^2$:

$R = C^8H^{17}$	glycol	F 82°-83°	à hydroxy-ester	F 30°,5,
$R = C^7H^{15}$	»	F 78°	»	$É_{20}$ 143°,
$R = C^{10}H^{21}$	»	F 85°.		

II. *Déshydratation des glycols en cétones* $R{-}CO{-}CH{=}(C^6H^5)^2$. — *a*. Acide sulfurique à froid. Le glycol est maintenu en contact avec SO^4H^2 concentré à 0° pendant 1 heure en agitant constamment.

([2]) Tiffeneau et Dorlencourt, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 126; Stoermer, *Ber. d. deuts. Ges.*, 39, 1906, p. 2288; Tiffeneau et Orekhoff, *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1923, p. 195.

([3]) P. Nicolle, *Bull. Soc. Chim.*, 39, 1926, p. 62.

([4]) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 184.

([5]) Nos résultats sont peut-être dus à la grande électronégativité des deux phényles, qui empêcherait le radical R de venir se fixer sur le carbone qui les porte. C'est pourquoi nous nous proposons de poursuivre cette étude en examinant la déshydratation des glycols de formule générale $(CH^3)^2{=}COH{-}CHOH{-}R$, afin de nous rapprocher des conditions analogues à celles de Darzens.

b. Acide sulfurique dilué à chaud. On chauffe à reflux le glycol en présence d'un excès d'acide à 20 % pendant 24 heures.

c. Acide formique. On chauffe à reflux pendant 4 heures le glycol en présence d'acide formique anhydre préparé à partir de l'acide du commerce :

$R = C^7H^{15}$	cétone	$É_4$	181°-182°	F semi-carbazone 128°,
$R = C^8H^{17}$	»	$É_4$	201°-203°	F » 133°-134°, F oxime 116°,
$R = C^{10}H^{21}$	»	$É_{28}$	282°-285°	F » 99°.

Cette dernière cétone a été également obtenue par isomérisation de l'époxyde correspondant.

La structure de ces cétones a été démontrée par coupure au moyen d'un mélange acétochromique à chaud qui a fourni dans tous les cas la benzophénone.

Ainsi la déshydratation des glycols $(C^6H^5)^2=COH-CHOH-R$ pour $R \geq C^7$ en milieu acide, conduit aux cétones non transposées $(C^6H^5)^2CH-CO-R$. Dans les cas étudiés par nous les radicaux lourds ne présentent pas d'aptitude migratrice comparable à celle des radicaux aromatiques.

MINÉRALOGIE. — *Sur la transformation expérimentale d'une antigorite β en antigorite α*. Note (1) de Mlle SIMONNE CAILLÈRE et M. STÉPHANE HÉNIN.

L'un de nous a signalé que les minéraux des serpentines, d'après leur comportement thermique, se divisent en deux groupes, les antigorites β et les antigorites α (2). Mais jusqu'ici il n'a pas été possible de mettre en évidence, entre ces deux variétés, des différences notables de composition chimique ou de structure. La courbe thermique du type β présente un crochet, correspondant au départ de l'eau hygroscopique et une inflexion endothermique vers 650°; tandis que le type α montre, en dehors de ces deux inflexions, un phénomène exothermique important vers 750°.

Il nous a paru intéressant d'essayer de provoquer artificiellement le passage de la forme β à la forme α ce qui revient à faire apparaître une inflexion exothermique dans la courbe du premier type. Or nos recherches antérieures nous ont permis de constater l'énorme développement que peut prendre le crochet exothermique de la kaolinite (3) lors de la fixation, par cette argile, de certains ions métalliques. C'est donc à ces phénomènes d'adsorption que nous avons fait appel pour modifier la courbe des antigorites β.

Ces essais ont été faits sur une bowénite de Khotan (Turkestan chinois) (4) broyée finement, mais non tamisée. Dans une première série de traitements, le minéral a été mis, à trois reprises, en contact pendant 48 heures avec des

(1) Séance du 19 mars 1945.

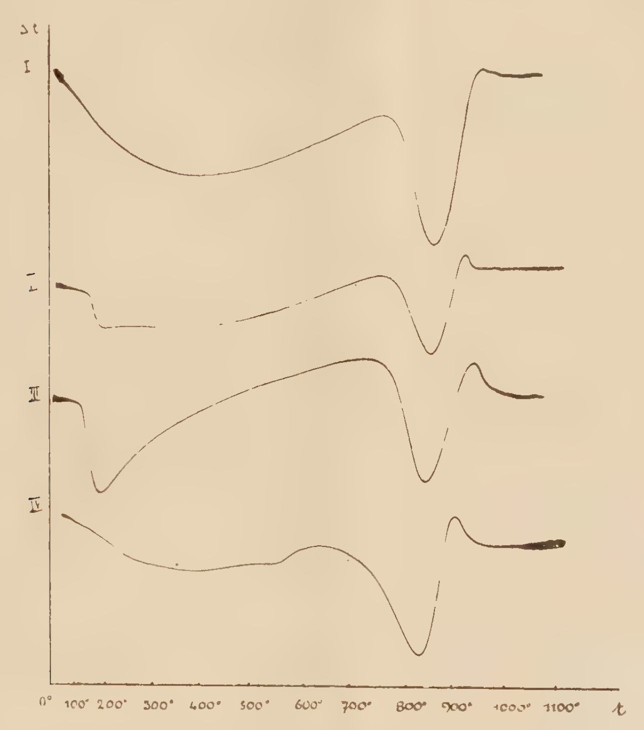
(2) S. CAILLÈRE, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 628.

(3) CAILLÈRE et S. HÉNIN, *ibid.*, **209**, 1939, p. 684.

(4) S. CAILLÈRE, *Bull. Soc. fr. Minér.*, 59, 1936, pp. 163-326

solutions normales de l'un des cations Na, Mg, Ca, à la température ordinaire; aucun résultat positif n'a été enregistré.

Dans le but d'accroître la quantité de métaux fixés, nous avons alors traité les échantillons par des solutions acides, soit à froid soit à chaud. Les produits



ainsi obtenus ont été introduits dans une solution contenant le cation à fixer. La suspension a été ensuite portée à l'ébullition pendant 20 minutes et ce traitement a été répété quatre fois en renouvelant la solution après chaque opération.

Nous avons ainsi préparé des bowénites Ca (I), Mg (II) et Al (III), qui toutes ont donné des courbes d'antigorite α. Il faut noter que le seul traitement acide ne fait pas apparaître l'inflexion exothermique.

En outre, dans le but de préciser l'influence de la dimension des grains, nous avons tamisé certaines fractions de façon à obtenir des particules ayant au maximum 50^{μ} de diamètre. Nous avons constaté que ces fractions, traitées comme précédemment étaient plus fortement altérées et que leurs courbes ne manifestaient pas le phénomène exothermique.

Ces résultats prouvent que la présence de certains cations et l'existence d'une texture déterminée sont nécessaires à l'apparition du crochet exothermique.

D'autre part, dès que les deux formes d'antigorites furent définies il y a 10 ans, l'un de nous a commencé un essai de longue durée en laissant digérer la serpentine d'Ambindavato, Madagascar ([3]), grossièrement broyée, dans l'eau distillée à la température ordinaire. Cet échantillon, soumis tout récemment à

l'étude thermique, a mis en évidence un crochet exothermique bien marqué (IV). Cette expérience montre que l'on peut obtenir, par une action prolongée, avec des agents peu énergiques, dans des conditions voisines de celles de la nature, des résultats identiques à ceux que l'on provoque en quelques jours avec des moyens chimiques plus puissants.

Ces résultats font ressortir la sensibilité du phénomène exothermique et expliquent la possibilité de trouver, dans un même gisement, les deux types d'antigorites, comme l'un de nous l'a signalé.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Tuméfaction des racines et mito-inhibition sous l'influence du camphre.* Note de M. **Guy Deysson**, présentée par M. René Souèges.

On sait qu'un grand nombre de substances mitoclasiques, et notamment la colchicine, ont la propriété de provoquer la tuméfaction subterminale des racines traitées; la formation de ces tumeurs, bien étudiée par différents auteurs (Mangenot, Gavaudan etc.) résulte d'une hypertrophie des cellules de la zone d'allongement sus-méristématique, sans augmentation de leur nombre. Bien que les anomalies des noyaux au repos abondent souvent dans les cellules hypertrophiées de la zone tuméfiée, le fait que les cinèses sont localisées dans une zone différente (zone méristématique) a conduit certains auteurs à se demander si cette tuméfaction n'était pas indépendante de l'action sur la division cellulaire, contrairement à l'opinion admise généralement.

Récemment A. Levan [1] a soumis à l'action de la colchicine des racines d'*Allium fistulosum* L., traitées préalablement par les rayons X de manière à inhiber les mitoses; ces racines ont présenté des tumeurs des plus nettes et l'auteur en a conclu que la tuméfaction provoquée par la colchicine était un effet parallèle à l'action mitoclasique et indépendant de celle-ci.

L'étude de l'action exercée par le camphre sur les racines d'*Allium Cepa* L. nous a permis d'observer, par l'emploi de concentrations variables, une nette dissociation de l'action mitoclasique et de l'action tuméfiante de cette substance. Nous avons indiqué antérieurement [2] que le camphre exerce une triple action : mitodépressive, mitoclasique et tuméfiante; l'étude de concentrations correspondant à 0,030 %, 0,020, 0,015 et 0,012 nous a permis d'observer les faits suivants :

1° *Concentration de* 0,030 %. — L'allongement des racines cesse presque immédiatement; après 4 heures de traitement, on constate que le nombre des cellules en cinèse est très réduit (100 à 200 dans un méristème, ce qui

(1) *Hereditas*, **28**, 1942, p. 244.

(2) M. Mascré et G. Deysson, *Bull. Soc. bot. Fr.*, **92**, 1945 (séance de juin).

correspond à une proportion de cinèses inférieure à 25 °/₀₀ alors qu'on en trouve 55 à 60 °/₀₀ chez les témoins correspondants); parmi les métaphases et anaphases on observe quelques tropocinèses et quelques stathmocinèses; parmi les cellules au repos, on peut compter de 50 à 80 cellules binucléées. Un examen, pratiqué après 24 heures de traitement, montre que les cinèses ont pratiquement disparu; le nombre des cellules binucléées a augmenté; on remarque également quelques cellules à trois et même quatre noyaux. Puis, très rapidement, les extrémités radiculaires deviennent translucides et les cellules meurent. Le camphre, à cette concentration, exerce donc une action mitoclasique nette sans provoquer la formation de tumeurs.

2° *Concentration de* 0,020 %. — L'action est assez comparable : aucune tuméfaction, disparition rapide des cinèses, mais ici les anomalies de la division sont plus rares; on ne trouve qu'une vingtaine de cellules binucléées par méristème au bout de 24 heures.

3° *Concentration de* 0,015 %. — Ici l'allongement des racines se poursuit, bien que très ralenti dès le début, et l'on observe une tuméfaction nette au cours de la première journée, puis, la croissance n'ayant pas complètement cessé le lendemain, on obtient des intumescences allongées. Au point de vue cytologique, au bout de 4 heures on constate que le pourcentage des cellules en cinèse a déjà diminué (25 à 40 °/₀₀ contre 55 à 62 chez les témoins), mais que les anomalies de la division sont très rares et se bornent pratiquement à un certain nombre de tropocinèses (36 et 42 % des métaphases et anaphases, contre 12 et 20 % chez les témoins correspondants). Un examen pratiqué après 48 heures de traitement ne montre pas d'autre anomalie; on ne rencontre en particulier aucune cellule binucléée. L'action mitoclasique s'est donc montrée ici presque négligeable alors qu'on a observé simultanément une action tuméfiante nette.

4° *Concentration de* 0,012 %. — L'action est tout à fait comparable à la précédente : tuméfaction visible au bout de 24 heures, cinèses normales (la proportion des métaphases et anaphases à axe oblique est inférieure à 20 %, valeur parfois obtenue chez les témoins).

Ces expériences montrent que le camphre exerce une action mitoclasique pour une concentration optimum de 0,020 à 0,030 %, sans provoquer d'anomalies dans l'accroissement des cellules; au contraire, pour une concentration plus faible (de 0,015 à 0,012 %), il provoque la formation d'intumescences subterminales morphologiquement semblables (bien que moins volumineuses) à celles qu'on peut obtenir avec la colchicine, mais alors l'action mitoclasique a pratiquement disparu.

Par conséquent, dans le cas du camphre, l'action tuméfiante exercée sur les racines et l'action mitoclasique correspondant à des doses différentes de principe actif, on ne saurait considérer la tuméfaction comme

une résultante de l'action mitoclasique; les deux phénomènes apparaissent au contraire comme tout à fait indépendants. On peut penser qu'il en est de même dans le cas des autres substances mitoclasiques; la seule différence avec le camphre résiderait dans le fait que les concentrations optima pour les deux actions sont alors beaucoup plus voisines l'une de l'autre. Nos conclusions rejoignent donc celles de Levan, mais nos résultats nous semblent plus probants, car nous avons pu les déduire de la seule variation de la concentration en substance active, sans faire intervenir de facteur étranger.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence de l'action différenciatrice des bourgeons d'Endive par la méthode des greffes.* Note ([1]) de M. **Guy Camus**, présentée par M. Joseph Magrou.

Nous avons signalé précédemment l'action organisatrice exercée par les bourgeons d'Endive sur les tissus sous-jacents ([2]) et nous avons conclu que cette action est polarisée et se traduit par une dédifférenciation des éléments parenchymateux suivie d'une redifférenciation de formations conductrices.

Nous avons pensé que nos résultats seraient plus démonstratifs si nous parvenions à faire agir des bourgeons sur des tissus différents de ceux leur ayant donné naissance. Pour cela nous avons greffé des bourgeons sur des fragments de tissus en utilisant la technique mise au point précédemment ([3]), puis recherché si l'induction traverse la soudure. Nous avons obtenu la croissance des bourgeons greffés, que l'opération ait été pratiquée sur la face foliaire des sujets (extrémité tournée vers le collet lorsque le prisme faisait encore partie intégrante de la racine) ou sur la face opposée (radicale).

Afin d'apprécier si l'influence des bourgeons greffés traverse la soudure et s'exerce sur les tissus du porte-greffe, nous avons pratiqué périodiquement des coupes dans les prismes traités.

Pour les greffons placés sur la face foliaire des sujets, nous avons obtenu les résultats suivants : en face des lignifications induites par le bourgeon dans le greffon, et partant de celles-ci, nous avons vu se produire, dans les cellules de cal assurant la soudure, des modifications morphologiques progressives caractérisées par une dédifférenciation suivie d'une redifférenciation progressive de formations conductrices (*fig.* 1). Après avoir traversé la soudure, ces manifestations de l'action inductrice du bourgeon se poursuivaient en profondeur dans le tissu libérien du sujet en s'orientant

---

([1]) Séance du 22 octobre 1945.

([2]) *Comptes rendus*, **219**, 1944, pp. 34-36.

([3]) *C. R. Soc. Biol.*, **137**, 1943, p. 184.



Fig. 1. — Fragment de coupe transversale pratiquée dans un prisme d'Endive greffé, après 9 jours de culture. PG, porte-greffe; G, greffon; S, soudure.

On constate qu'il s'est différencié des éléments conducteurs à travers les cellules de cal assurant la soudure. Le pointillé indique la limite du greffon et du support. On distingue dans le greffon les vaisseaux préexistants (VP), la zone génératrice (ZG), qui a produit des vaisseaux de petit calibre (VN), sous l'influence du bourgeon. La structure de tissu de cal (C) est profondément modifiée par la différenciation d'éléments conducteurs en continuité avec ceux induits par le bourgeon à l'intérieur du greffon.

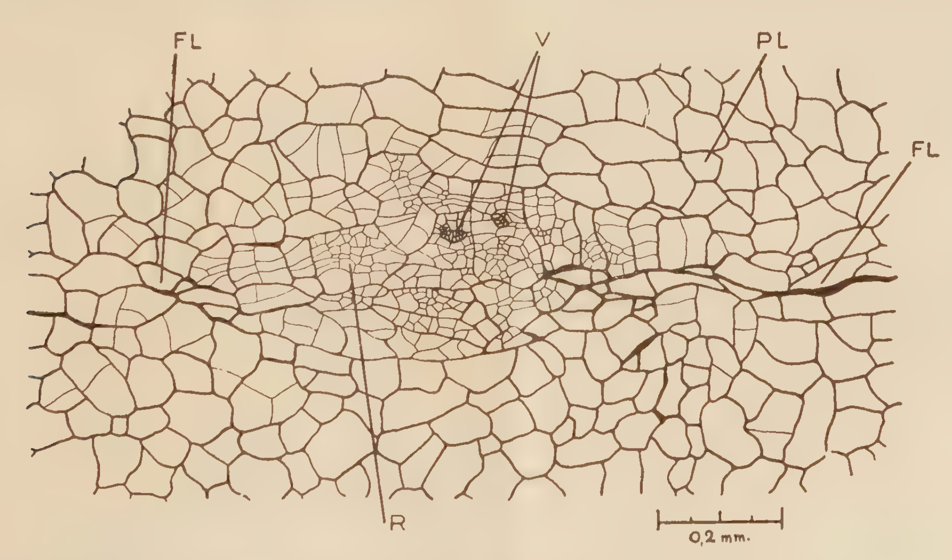


Fig. 2. — Modifications produites dans une file de cellules libériennes du porte-greffe sous l'action d'un bourgeon greffé. Coupe transversale pratiquée dans le même sujet que précédemment, 1600 μ au-dessous de la coupe représentée sur la figure 1. FL, file de cellules libériennes; PL, parenchyme libérien.

On peut observer ici l'avant-dernier stade des modifications morphologiques induites par le bourgeon greffé. Les éléments conducteurs représentés à la figure 1 se sont orientés vers la file de cellules libériennes la plus proche et l'on peut observer au sein de ces tissus, parmi les recloisonnements (R), un début d'organisation caractérisé par la différenciation de trois petits vaisseaux aberrants (V).

vers la file de cellules libériennes la plus proche et continuaient leur progression dans celle-ci en se dirigeant obliquement vers la zone génératrice du porte-greffe (*fig.* 2); lorsque les formations conductrices atteignaient cette zone génératrice, celle-ci commençait alors à proliférer, mais seulement en dessous du raccord.

Lorsque les greffons étaient placés dans la région radicale des explantats, nous avons obtenu des résultats différents : le passage de l'influence du bourgeon au travers des tissus assurant la soudure s'effectuait comme pour la face foliaire, mais nous n'avons jamais observé d'action en profondeur sur les tissus du sujet. Nous avons constaté seulement un raccord entre les formations conductrices induites à travers la soudure et celles de la plage libéro-ligneuse qui se développe très tôt à l'intérieur du cal. Il nous a été impossible de caractériser les modifications morphologiques induites éventuellement parmi les nombreuses lignifications que l'on observe normalement.

En résumé nous avons obtenu, par greffage, des résultats absolument comparables à ceux observés dans le cas de bourgeons se formant normalement sur les tissus d'Endive. Ces nouvelles expériences nous ont permis de confirmer l'hypothèse que nous avions émise précédemment, d'après laquelle il semble que cette modification des tissus soit due à une substance organisatrice produite dans la région méristématique, capable de traverser la soudure de la greffe et dont la conduction s'effectuerait uniquement dans le sens feuille-racine.

GÉNÉTIQUE. — Hybrides de greffe *et hybrides sexuels*.

Note (¹) de M. ANDRÉ GUILLAUMIN, présentée par M. Louis Blaringhem.

L'étude que j'avais consacrée en 1925 (²) aux × *Pyronia*, c'est-à-dire aux hybrides sexuels de certains Poirier × Cognassier, m'avait amené à mettre en relief les ressemblances troublantes entre ceux-ci et les + *Pyro-Cydonia*, c'est-à-dire avec ce qu'on a appelé des ***hybrides de greffe*** entre ces deux genres.

La floraison et la fructification des + *Pyro-Cydonia Winkleri* Daniel et *Claracii* Daniel, s'étant enfin produite pour la première fois en 1944 (³) et s'étant renouvelée en 1945, m'ont permis d'insister à nouveau sur ces ressemblances, qui s'étendent non seulement aux organes végétatifs mais aussi aux fruits (***Rev. hort.***, n. s., 29, p. 145, fig.; ***Bull. Mus.***, n. s., 16, p. 90; 17, p. 251), si bien que j'ai pu émettre l'hypothèse que ce que l'on avait

---

(¹) Séance du 15 octobre 1945.

(²) *Bull. Soc. dendrol. France*, 1925, p. 62, pl. noire.

(³) Le + *Pyro-Cydonia Winkleri* n'a fleuri et fructifié qu'au bout de 42 ans.

pris pour des *hybrides de greffe* était, en réalité, des hybrides sexuels méconnus, employés comme porte-greffe à la place de Cognassiers.

Le + *Pyro-Cratægus Willei* Daniel semble, lui aussi, être un hybride sexuel intermédiaire entre Poirier et Épine; il a du reste, comme le + *Pyro-Cydonia Winkleri*, présenté une grande difficulté à fleurir et à fructifier (4).

Le nom d'*Amygdalo-Persica* a été donné à des plantes foncièrement différentes entre elles :

L'*Amygdalo-Persica Formontii* Daniel consistait en deux Pêchers var. *Mignonne*, âgés de 100 ans environ, écussonnés en pied sur Amandier, ayant donné, en 1908, puis en 1925, à Montreuil (Seine), sur le tronc et les branches latérales, des pousses d'Amandier. Celles-ci ont fleuri dès 1911 et donné, à partir de 1915, des amandes à coque dure, tandis que le reste de l'arbre donnait des pêches. Semées en 1916, ces amandes ont donné des Amandiers, qui ont eux aussi donné des amandes en 1925. L' + *A.-P. Formontii* correspond donc exactement à la définition de la chimère, bien qu'on ait voulu y voir un *hybride de greffe*. Il est impossible de le propager, aussi bien par semis que par multiplication végétative, puisqu'on obtient toujours un Amandier ou un Pêcher pur.

L'× *A.-P. persicoides* ou *Prunus Amygdalus* var. *persicoides* Kœhne, 1892, *P. persicoides* Asch. et Graebn., 1906, *P. Amygdalus* × *Persica* Föcke, 1892, *P. Amygdalo-Persica* Duhamel, 1809, *P. Persica* × *communis* Asch. et Graebn., 1906, *Amygdalus persicoides* C. Koch, 1869, *A. communis* var. *persicoides* Ser. *in* DC., 1929, *A. communis* var. *Amydalo-persica* Spach, 1843, *A. Persico-Amygdalus* Reichenbach, 1832, se présente sous deux formes. L'une qu'on a appelée × *Amygdalus nemausensis* Cabanès (5) qui serait le produit Amandier ♀ × Pêcher ♂ se rencontre fréquemment dans la région de l'Olivier et de la Vigne, notamment près de Nîmes (*Nemausus*). Il se présente comme un arbre vigoureux fleurissant très abondamment et donnant des fruits verts, à chair coriace, s'ouvrant sur le côté à maturité mais renfermant un noyau de pêche. La seconde forme, observée en Alsace par Walter, est un arbre souffreteux, fleurissant et fructifiant rarement, les fruits étant analogues à ceux de la plante du Midi.

Si l'on sème les fruits de cette dernière on obtient, en première génération, des plantes donnant de très grosses amandes, à coques extrêmement épaisses et à amandes amère. En deuxième génération, on obtient des arbres ressemblant les uns à des Amandiers, les autres à des Pêchers. Ces derniers donnent des fruits présentant les caractéristiques de la pêche tandis que les premiers, bien qu'ils fleurissent abondamment, ne donnent

(4) Le phénomène ne s'est produit qu'au bout de 15 ans.
(5) *Mémoires de l'Académie de Nîmes*, 1928-1930, p. 140.

que peu de fruits qui tombent dès qu'ils ont atteint la taille d'un pois; toutefois leur époque de floraison est voisine de celle du Pêcher, étant plus tardive que celle de l'Amandier ([6]). Par tous ces caractères, il est évident que les × *A.-P. persicoides* qui paraissent connus dès la fin du XVIe siècle, sont des hybrides sexuels au même titre que le *Cratæmespilus* ([7]) *grandiflora*.

L'+ *A.-P. Delponii* Daniel consistait en un Pêcher à fruits jaunes greffé sur Amandier, ayant donné en 1905, au Mas Garnier (Tarn-et-Garonne), jusqu'à 30^{cm} au-dessus du bourrelet de greffage des pousses de Pêcher, d'Amandier et des pousses intermédiaires. Ces dernières ont porté des fleurs analogues à celles du Pêcher donnant naissance à des fruits colorés, à chair molle comme des pêches mais renfermant des noyaux intermédiaires entre ceux du Pêcher et de l'Amandier. L'arbre n'a pas été conservé, mais en 1913 il existait deux jeunes pieds issus des noyaux intermédiaires. Daniel ([8]) a rapproché cet arbre des × *A. P. persicoides*, mais il en est bien différent car ces derniers sont intermédiaires entre Pêcher et Amandier dans tous leurs caractères, tandis que l'+ *A.-P. Delponii*, avec ses rameaux de Pêcher, d'Amandier et intermédiaire, est tout à fait comparable aux *Cratægo-Mespilus* qui sont des chimères et, comme eux, peuvent fournir des greffons propres à conserver chacun des trois types de rameaux.

En définitive, seuls seraient des chimères le + *Laburno-Cytisus Adamii*, les *Cratægo-Mespilus* (Néflier de Bronvaux et Néflier de Saujon) et les + *Amygdalo-Persica Formontii* et *Delponii*.

Il est regrettable que le même nom d'*Amygdalo-Persica* s'applique ainsi à la fois à des chimères et à des hybrides alors que × *Cratæmespilus* permet de distinguer les hybrides des + *Cratægo-Mespilus*, c'est-à-dire des chimères; ainsi peut-on proposer le nom de × *Persicamygdalus persicoides* pour les hybrides entre Pêcher et Amandier, le nom d' + *Amygdalo-Persica* étant réservé pour les + *A.-P. Formontii* et *Delponii*, c'est-à-dire les chimères entre ces deux genres.

BACTÉRIOLOGIE. — *Recherche et numération des Bactériophages dans les eaux.* Note de M. **Frédéric Diénert**, présentée par M. Maurice Javillier.

On rencontre dans les eaux superficielles un certain nombre de Bactériophages, en particulier ceux du *B. coli*, du B. d'Eberth et des paratyphiques. Ils sont apportés par des eaux suspectes, en particulier par les eaux vannes. Les eaux souterraines, bien protégées, n'en contiennent pas quand, sur leur

([6]) J. Bordas, *Journée de l'Amandier*, 1939, Études et Rapports, p. 32.

([7]) Ne pas confondre *Cratæmespilus* et *Cratægo-Mespilus*.

([8]) *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 2000.

parcours, elles ne reçoivent aucune eau contaminée. En ce qui concerne la surveillance des eaux des baignades, la recherche du *B. coli* ne donne souvent aucune indication précise, surtout lorsqu'il s'agit de déceler une contamination voisine à quelques kilomètres à l'amont. Au contraire l'apport du Bactériophage se manifeste plus nettement, car le nombre en est plus restreint. C'est pourquoi nous avons été amené à compléter l'analyse bactériologique des eaux de baignade par la recherche quantitative des Bactériophages pour les *B. coli*, Eberth et para B. qui se trouvent dans toutes les eaux contaminées.

Mme Gueslin a proposé une méthode de numération du Bactériophage qui comporte un chauffage à 58° pour détruire les germes résistants au Bactériophage qui gênent l'observation de la lyse. Nous avons reconnu qu'en pratique ce chauffage est un défaut de la méthode et qu'il faut l'éviter. La méthode que nous proposons nous a toujours donné de meilleurs résultats. En voici le principe : On ensemence avec l'eau à analyser, préalablement filtrée à la bougie Chamberland L_3, un bouillon de peptone à 2 % additionné de plusieurs millions du germe (*B. coli*, B. d'Eberth, B. para B) (généralement 50^{cm^3} d'eau pour 50^{cm^3} de bouillon). On répartit ce mélange dans un certain nombre de tubes à essai à raison de 9 avec 10^{cm^3} et 10 avec 1^{cm^3} et, si l'eau est très contaminée, on dilue le dernier centimètre cube dans 10^{cm^3} de bouillon de peptone à 2 % qu'on répartit ensuite dans 10 tubes à raison de 1^{cm^3} par tube. Dans ce dernier cas, on a 28 tubes ensemencés, mis à l'étuve 24 heures à 38°.

Le lendemain, on prépare 3 plaques de Petri, contenant chacune 20^{cm^3} de gélose 2 % additionnée de 10 % d'arséniate de K au pH 7,5. On trace par un trait de crayon gras sur le fond de chaque plaque 10 secteurs. Sur la gélose arséniatée, on répand 4 gouttes d'une suspension d'environ 4 à 5 millions de germes au centimètre cube, dont on veut numérer le Bactériophage (soit 4 öses de culture sur gélose arséniatée à 10 %). Environ une demi-heure après l'étalement, on prend le 1er tube de bouillon cultivé 24 heures à 38° et l'on en dépose une petite goutte sur un des secteurs de la gélose arséniatée; on prend un autre tube et l'on ensemence un autre secteur et ainsi de suite pour les 28 tubes. On met à l'étuve à 38°. Le lendemain on constate une lyse très nette à la place de la goutte déposée si celle-ci contenait du Bactériophage. Autant de lyses, autant de Bactériophages dans le volume d'eau ensemencée dans chacun des tubes.

Cette méthode ne peut réussir qu'à deux conditions : 1° que le Bactériophage soit naturellement acclimaté à l'arsenic, ce que l'expérience vérifie sans exception, et 2° qu'on puisse acclimater les germes étudiés à l'arsenic.

L'acclimatation à l'arsenic est très facile pour le *B. coli*. Pour cela on cultive le germe dans des bouillons de peptone au pH 7,0 dont on augmente progressivement de 0,5 à 6,5 % la dose d'arsenic. L'acclimatation dure six semaines pour arriver à 10 % d'arsenic. Le B. d'Eberth et le para B ne s'acclimatent qu'au bouillon à pH 7,6 environ et en présence de phosphate

de K (environ 3 à 4 %). L'acclimatation est plus longue. Elle dure de deux à trois mois.

La difficulté d'acclimater le B. d'Eberth et le para B à l'arsenic nous amène à penser qu'il est très difficile d'admettre, comme le voudrait l'École lyonnaise, que le *B. coli* et les B. d'Eberth et para B sont les variétés d'une même espèce.

Dans notre méthode de dosage du Bactériophage, nous préconisons la filtration préalable de l'eau ponr obtenir une lyse bien nette; cependant elle n'est pas indispensable. Quand on ne filtre pas l'eau, on constate la lyse très nette en bordure d'une culture microbienne, qui se développe au centre de la surface occupée par la goutte déposée et est constituée par des germes existant dans les eaux contaminées, et qui sont naturellement acclimatés à l'arsenic.

La séance est levée à 15^h30^m.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 13 décembre 1944.)

Note de M. *André Étienne*, L'action du bromure de phénylmagnésium sur les azanthracènes-α :

Page 623, ligne 25, *au lieu de* F 170°, *lire* F 147°,5.